

Л 16238

М. ШЕТЦ

СИЛИКОНОВЫЙ КАУЧУК

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ»
1975**

Ing. Miroslav
Schätz, Csc.

SILIKONOVÝ KAUČUK

Praha 1971
SNTL—Nakladatelství
Technické Literatury

СИЛИКОНОВЫЙ КАУЧУК

Перевод с чешского
О. Н. Долгова,
И. М. Мартемьяновой,
З. П. Прудниковой

Под редакцией
докт. хим. наук А. Л. Клебанского
и канд. хим. наук О. Н. Долгова

Издательство «Химия»
Ленинградское отделение
1975

М. Шетц

678.84
14.02.

678.84
14.02.

Шетц М.

Ш 52 Силиконовый каучук. Чехословакия, 1971. Пер. с чешск. под ред. д-ра хим. наук А. Л. Клебанского и канд. хим. наук О. Н. Долгова. Л., «Химия», 1975.

192 стр., 22 рис., 26 табл., список литературы 190 ссылок.

Книга широко известного чехословацкого ученого Мирослава Шетца содержит новейшие сведения о получении, свойствах и применении кремнийорганических каучуков, резин и изделий на их основе. Описаны методы приготовления резиновых смесей, технология вулканизации, а также свойства вулканизатов горячего и холодного отверждения.

Книга предназначена для инженерно-технических работников предприятий, связанных с производством и применением кремнийорганических материалов. Она может быть полезна также студентам вузов и учащимся техникумов, специализирующимся в области химии и технологии синтетического каучука.

Ш 31411-104
050(01)-75 104-75

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая книга написана видным специалистом в области силиконовых каучуков Мирославом Шетцем. Особенностью книги Шетца, по сравнению с опубликованными за последние годы трудами по химии и технологии кремнийорганических каучуков, является весьма полное изложение методов обработки резиновых смесей на основе силиконовых каучуков и их вулканизации как при высоких температурах, так и при температуре окружающей среды. В книге описаны свойства силиконовых эластомеров и области их применения. Приведенные данные базируются не только на литературных источниках, но в значительной степени на большом опыте самого автора.

Выдвижение на первый план вопросов обработки, вулканизации и применения силиконовых каучуков соответствует современным тенденциям развития химии и технологии силиконов и эластомеров на их основе.

В последние годы, как указал М. Шетц, наблюдается уменьшение числа патентов и открытий в области синтеза новых кремнийорганических соединений и основным направлением исследований становится изучение механизма процессов полимеризации и вулканизации силиконовых эластомеров, сочетание силоксанов с гетероатомами и гетероциклами, в основном в виде блоков. В области прикладной большинство работ посвящено усовершенствованию методов обработки полимеров, расширению их ассортимента и применению в новых отраслях промышленности. Последнее направление является доминирующим.

В книге наряду со стандартными методами, применяемыми в практике обработки резиновых смесей на основе силиконовых каучуков, такими, как вальцевание, прессование, экструзия, приведены некоторые методы, не нашедшие пока применения в СССР для силиконовых каучуков, в частности методы литья под давлением, изготовления силиконовых пенорезин. Представляют практический интерес данные по обработке смесей с добавлением регенерата на основе силиконов. По мере увеличения

масштабов производства и использования силиконовых резин этот вопрос станет актуальным.

Предназначенная для инженерно-технических работников промышленности синтетического каучука и резины, книга М. Шетца будет полезна также специалистам, занятым в различных областях техники, медицины, фармакологии, перед которыми стоит задача применения новых перспективных материалов. Книга может быть использована как учебное и справочное пособие студентами высших учебных заведений и учащимися техникумов.

А. Л. Клебанский

ВВЕДЕНИЕ

Силиконовый каучук является одним из самых новых продуктов кремнийорганической химии, основы развития которой были заложены в середине прошлого столетия, однако только в последние двадцать лет появился широкий ассортимент технически важных материалов. Среди них следует назвать силиконовые масла и эмульсии, смолы, лаки, лакокрасочные материалы, гидрофобные агенты, пеногасители, смазки, электроизоляционные материалы, различные типы силиконовых заливочных и тиксотропных материалов, вулканизирующихся при комнатной температуре. Широкий ассортимент силиконов выпускается в США, где одна лишь фирма «Дау Корнинг» производит более 1000 видов изделий для различных областей применения.

Представление о развитии химии силиконов дает изучение патентной литературы. Способы получения кремнийорганических соединений и конечные силиконовые продукты систематически патентуются, главным образом американскими фирмами «Дау Корнинг», «Дженерал Электрик», «Юнион Карбайд» и др.; во время второй мировой войны в США переместился центр исследований силиконов. Так, в период с 5.1.1960 г. по 24.12.1965 г. там было выдано 950 патентов, касающихся получения и применения силиконов. Наибольшее число патентов было выдано в 1962 г., третья часть из них посвящена применению.

Последующее снижение темпа роста числа патентов, а также отсутствие существенных открытий в этой области свидетельствует о том, что поиски методов получения кремнийорганических соединений в мире в основном закончены и наступил период совершенствования методов обработки, расширения ассортимента и применения в новых отраслях промышленности. В последнее время рост производства составляет 10—15% в год; расширяется ассортимент выпускаемых изделий, во всем мире возникают новые фирмы и строятся новые заводы.

Независимо от США шло развитие в области силиконов в социалистических странах, и прежде всего в СССР и ГДР, где промышленное производство начало особенно успешно развиваться после 1948 г.

ЧССР была одной из стран, которая, не имея опыта в этой области, своевременно приступила к исследованиям силиконов и в результате собственных технологических разработок организовала производство наиболее важных из них.

Со времени начала исследований в 1948 г. в Химико-технологическом институте в Праге, а позднее в Чехословацкой академии наук профессором В. Бажантом совместно с сотрудниками Научно-исследовательского института органического синтеза без приобретения заграничных лицензий была разработана промышленная технология как для прямого синтеза мономеров, так и для производства всех основных типов силиконовых изделий.

В то время американские фирмы сооружали заводы в Англии, ФРГ, Франции, Бельгии, Японии и Австралии. Возможность получения лицензии у фирмы «Дженерал Электрик» на прямой синтез, на который в ЧССР был выдан патент, была неосуществима из-за стратегического значения силиконов, на вывоз которых в социалистические страны в то время было наложено эмбарго; какая-либо информация, касающаяся их производства, была также недоступна.

Производство силиконов в ЧССР было начато в 1962 г. на Восточно-чешских химических заводах «Синтезия» в Колине; после модернизации производства в 1966 г. здесь стали производиться и силиконовые изделия, ассортимент которых указан в Приложении 1.

Производство силиконов на основе собственных исследований начали СССР и ГДР.

Большую долю в общем производстве силиконов занимает прежде всего силиконовый каучук, выпуск которого в капита-

листических странах, главным образом в США, составляет до 50% общего объема производства силиконов. Согласно статистическим данным [1] потребление выпускаемых в широком ассортименте силиконовых каучуков в США составило в 1967 г. ~7300 т. Тем самым они заняли девятое место перед тиоколовыми, полиуретановыми и акрилатными каучуками (табл. 1).

В ЧССР силиконовый каучук относится к основным продуктам химии силиконов; он перерабатывается на заводах резинотехнических изделий и кабельной промышленности и применяется в целом ряде областей, например в машиностроении, автомобильной промышленности, электротехнике, электронике, строительстве, пищевой и фармацевтической промышленности и в медицине.

Информацию о силиконовых каучуках можно было получить лишь из обзорных книг о силиконах [2—16], а также о сырье для каучука и резинотехнических изделий [17—21]. Предлагаемая публикация является первой монографией о силиконовых каучуках вообще. Основное внимание в ней уделено методам переработки силиконового каучука и свойствам силиконовых резин, а также областям их применения.

Основная цель этой книги — способствовать расширению применения силиконового каучука в новых областях, максимальному использованию его типичных и специфических свойств и тем самым проведению исследовательских работ в этой области и освоению производства силиконового каучука, который найдет соответствующее применение в народном хозяйстве.

Таблица 1 Потребление различных типов каучука в США (в т)

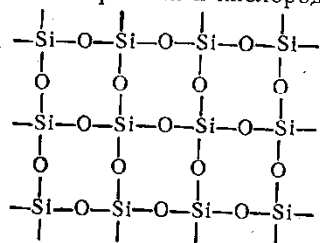
Каучук	1963 г.	1965 г.	1967 г.	1968 г.
Акрилатный	1 500	3 000	4 100	4 000
Бутадиен-стирольный	968 000	1 116 600	1 166 000	1 265 000
Бутилкаучук	71 200	76 200	86 000	88 500
Этиленпропиленовый	4 000	15 200	36 000	50 000
Изопреновый	20 000	30 500	45 700	52 000
Неопреновый	92 400	106 700	127 000	150 000
Нитрильный	38 900	46 700	61 000	62 000
Полибутадиеновый	92 000	132 100	213 000	230 000
Полисульфидный	5 000	6 100	7 100	7 500
Натуральный	457 000	529 700	579 000	570 000
Силиконовый	4 200	6 800	7 300	8 000
Уретановый	2 500	5 100	6 100	7 500
Итого	1 756 700	2 074 700	2 340 300	2 494 500

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИИ И СВОЙСТВАХ СИЛИКОНОВ

Силиконы — это выпускаемые в промышленном масштабе синтетические органические соединения кремния. С точки зрения номенклатуры химических соединений это название неточно, но в наши дни, когда число типов кремнийорганических материалов постоянно возрастает, применение такого краткого названия имеет практический смысл. Хотя ряд силиконовых продуктов и применяется в виде мономеров, после переработки многие изделия имеют высокомолекулярную структуру.

Появлению силиконов, как и многих других технически важных материалов, способствовала вторая мировая война, потребовавшая материалов с новыми улучшенными свойствами, устойчивых к высоким и низким температурам и имеющих хорошие электроизоляционные свойства. Силиконы являются типичным примером материалов, синтез которых проводился целенаправленно, с учетом возможной модификации свойств соединений кремния методами органической химии. В те годы производство пластических масс уже представляло собой важную отрасль промышленности. Структура этих органических материалов была достаточно хорошо изучена, и было ясно, что на основе полимеров с преобладающими углерод-углеродными связями не удастся добиться существенных изменений в некоторых свойствах, особенно в устойчивости к действию высоких температур.

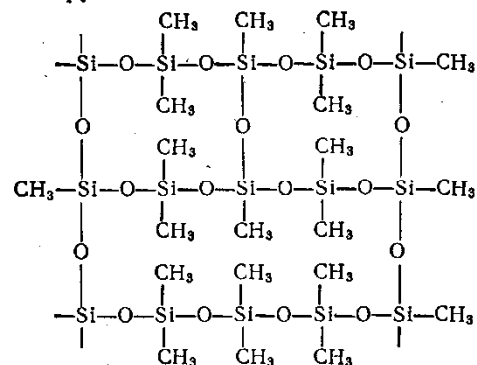
О соединениях кремния было известно, что они обладают высокой термо- и атмосферостойкостью. Наиболее распространенное соединение кремния — окись кремния можно структурно представить в виде густой сетки, образуемой чередующимися атомами кремния и кислорода:



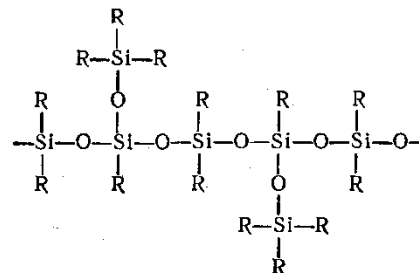
Кварц такой структуры тверд, хрупок, обладает «стеклообразными» свойствами, нерастворим и плавится только при вы-

соких температурах, что обусловлено большим числом кислородных мостиков у атомов кремния. На основании взаимосвязи между структурой и свойствами высокомолекулярных соединений можно было предположить, что чем меньше степень сшивания между молекулами, тем больше будут изменяться свойства в сторону пластичных смол и эластичных каучуков или линейных низкомолекулярных жидкостей.

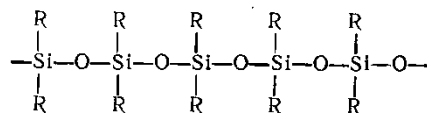
Итак, задача сообщить этим материалам пласто-эластические свойства сводилась к получению аналогичной, но менее плотной структуры, в которой сшивание кислородными атомами было бы, по крайней мере в одном направлении, уменьшено или полностью устранено. Это удалось осуществить с помощью методов органической химии синтезом низкомолекулярных кремнийорганических соединений (органохлорсиланов) из элементарного кремния, которые при последующих реакциях могут давать уже известную, но менее сшитую сетку кремний-кислородных или силоксановых цепей, обрамленную органическими группами:



Из приведенной схемы видно, что степень сшивки можно выразить отношением органических групп, в нашем случае метильных, к кремнию. Чем меньше число поперечных связей, тем больше это отношение и тем больше изменяется структура, в которой разветвленные молекулы в общем виде можно представить схемой:



При удалении всех поперечных и боковых связей получаем структуру линейных цепных молекул:



Свойства силиконов находятся в тесной взаимосвязи со структурой основного силиконового скелета.

Представленная на рис. 1 модель построена в соответствии с действительным расстоянием между отдельными атомами с учетом валентных углов. Для первичной структуры полисиликонов характерна спиралевидная форма молекул, где метильные

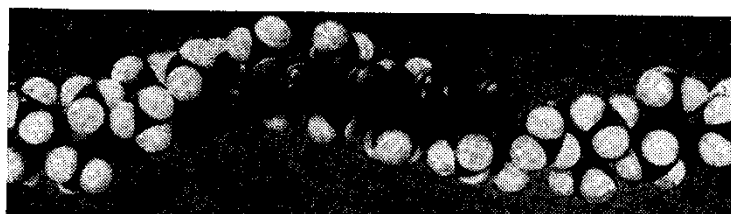


Рис. 1. Структура молекулы полидиметилсилоксана.

группы по пространственным причинам не могут быть расположены на одной плоскости с цепью и силиконовые звенья поэтому развернуты под определенным углом. Такую спиралевидную структуру, в которой внутренняя часть спирали построена из атомов кремния и кислорода, а внешнюю оболочку образуют метильные группы, приобретают молекулы с большим молярным объемом.

Таблица 2 Энергия связи кремния и углерода с другими элементами

Связи кремния	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)		Связи углерода	Энергия связи, кДж/моль (ккал/моль)	
	по Полингу	по Коттреллю		по Полингу	по Коттреллю
Si-Si	176 (42)	223 (53)	C-Si	290 (69)	319 (76)
Si-C	290 (69)	319 (76)	C-C	349 (83)	349 (83)
Si-H	294 (70)	319 (76)	C-H	416 (99)	416 (99)
Si-O	370 (88)	454 (108)	C-O	353 (84)	361 (86)
Si-F	542 (129)	567 (135)	C-F	441 (105)	466 (111)
Si-Cl	361 (86)	403 (91)	C-Cl	332 (79)	340 (81)
Si-Br	290 (69)	311 (74)	C-Br	277 (66)	286 (68)
Si-I	214 (51)	231 (56)	C-I	244 (58)	257 (51)

Энергия связи между атомами кремния и кислорода в силиконовой цепи значительно больше энергии связи между другими атомами (табл. 2) [34].

Электроотрицательность атомов, содержащихся в силиконовом звене, падает в ряду:

кислород (3,5) > углерод (2,5) > водород (2,1) > кремний (1,8)

Разность электроотрицательностей кислорода и кремния — двух элементов, образующих макромолекулу, определяет общую полярность цепи, имеющую на 50% ионный характер, как это вытекает из сравнения с другими связями в табл. 3 [35].

Таблица 3 Электроотрицательность и полярность связей Si-Y

Связь	x_Y	$x_Y - x_{Si}$	Степень ионизации $1 - e^{-1/4(x_A - x_B)^2}$, %
Si-Si	1,8	0,0	0
Si-C	2,5	0,7	12
Si-H	2,1	0,3	3
Si-O	3,5	1,7	52
Si-F	4,0	2,2	70
Si-Cl	3,0	1,2	30
Si-Br	2,8	1,0	22
Si-I	2,5	0,7	12

Сильный дипольный момент силиконового звена приводит к значительному уменьшению дипольного момента и между связью C-H в органической группе, поэтому такие группы противостоят действию высоких температур. Начиная с метильной группы, термостойкость полимеров падает соответственно размеру алкильной группы, и полисиликоны с группами, содержащими 3—4 углеродных атома, имеют такую же термостойкость*, как чисто органические соединения:

Si-CH_3 311 кДж/моль (74 ккал/моль)

$\text{Si-C}_2\text{H}_5$ 260 » (62 »)

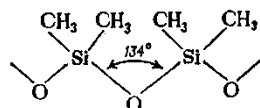
$\text{Si-C}_4\text{H}_9$ 227 » (54 »)

Большое значение энергии связи между атомами в главной цепи, устойчивость органических групп, связанных с кремнием, отсутствие ненасыщенных связей в цепи обуславливают высокую термостойкость полисиликонов при температурах, которые вызывают разложение большинства органических материалов.

* Приведенные данные относятся, по-видимому, к термоокислительной стабильности.

Сравнение термостойкости полидиметилсилоксанов и полифенилметилсилоксанов в присутствии кислорода показало, что связь кремний — фенил более устойчива, чем связь кремний — метил [35—37], как можно было ожидать, исходя из термостойкости тетрафенилсилана, о которой было известно ранее. Поэтому с точки зрения термостойкости введение фенильных групп выгодно, особенно для силиконовых масел. При получении резин их вводят в цепь, главным образом, с целью повышения морозостойкости в качестве стерического фактора, препятствующего кристаллизации полимера.

Полярный характер силоксановой связи в цепи, имеющей форму спирали, внешний периметр которой экранируется метильными группами, и большой объем заместителей обуславливают очень слабое межмолекулярное взаимодействие. Сами цепи весьма подвижны вследствие легкости вращения атомов, которое возможно прежде всего благодаря большому валентным углам кислорода, связанного с атомами кремния, и открытой структуре всей цепи:



Такой валентный угол, величина которого, по данным различных авторов, колеблется от 130 до 160° [38—40], больше валентного угла эфирного кислорода в органических полимерах.

Метильные группы свободно вращаются вокруг оси Si—C, и энергия свободного вращения всей группы —Si(CH₃)₂ значительно меньше, чем у имеющего аналогичную структуру органического полиизобутилена [41]. Вращающиеся метильные группы расположены на большем расстоянии и занимают больший объем, чем в неподвижном состоянии, что еще больше увеличивает расстояние между молекулами. Так как межмолекулярное взаимодействие уменьшается пропорционально 1/r⁶, межмолекулярная когезия у этих полимеров значительно ниже, чем у органических аналогов сходной структуры. Вязкость полимеров, которая собственно является мерой внутреннего взаимного движения молекул, у силоксановых молекул той же длины намного меньше, чем, например, у полиизобутилена.

Исключительно большая подвижность цепи и заместителей у атома кремния обуславливает стойкость таких материалов к действию низких температур. Если сама цепь и теряет эластичность (например, у полидиметилсилоксана при температуре около —120°C), движение метильных групп наблюдается еще при —196°C [42]. Межмолекулярное взаимодействие сказывается не только на текучести, но и на прочности полимера. Например, линейный полидиметилсилоксан с молекулярной массой 300 000, т. е. с такой массой, которая для большинства органических полимеров достаточна для получения хороших механиче-

ских свойств, ведет себя подобно вязкой массе без какого-либо сопротивления деформации, а полимер с молекулярной массой около 1 000 000 крошится. Прочность несколько улучшается при вулканизации или при отверждении, но и тогда достигаются очень низкие значения — около 0,1 МПа (10 кгс/см²).

Интересные и редкие свойства показывают полисилоксаны в зависимости от температуры. В нормальных условиях спиралевидные молекулы свернуты в клубки. При нагревании, когда кинетическая энергия цепей возрастает, следовало бы ожидать ослабления межмолекулярного взаимодействия, что должно было, естественно, проявиться в изменении вязкости. Между тем в сравнительно широком интервале температур происходит незначительное изменение вязкости с изменением температуры, а у сшитых полисилоксанов, например вулканизированного силиконового каучука, — очень незначительное изменение свойств. Так, модуль силиконовой резины при понижении температуры от 0 до —80°C увеличивается лишь в 1,8 раза, тогда как модуль резины на основе натурального каучука при понижении температуры от 25 до —64°C возрастает более чем в 100 раз.

Здесь действуют два противоположных молекулярных процесса. Если температура полимеров повышается, спиралевидная структура в результате более интенсивного движения молекул раскручивается, так что цепи разворачиваются, распрямляются и становятся длиннее. С другой стороны, возможность более близкого контакта молекул, соприкосновения полярных силоксановых скелетов, когда в результате удлинения цепей увеличивается поверхность соприкосновения, может привести к значительному увеличению межмолекулярного притяжения.

Уменьшение вязкости, обусловленное раскручиванием и распрямлением цепей при повышении температуры, компенсируется повышением межмолекулярного взаимодействия благодаря взаимному сближению молекул. Образование регулярной кристаллической структуры у диметилсилоксановых полимеров происходит лишь при —67°C; температура стеклования (температура перехода второго рода) по данным измерений составляет —123°C, что является самой низкой температурой стеклования у полимеров вообще [43].

Несмотря на то, что силоксановая цепь весьма подвижна, склонность к образованию циклических структур у силоксанов, состоящих из нескольких звеньев, передается структуре полимеров, которая и при спиралевидной форме показывает сравнительно высокую степень упорядоченности. Предполагается, что для образования одного витка спиралевидной цепи требуется 7,2 силоксановых звеньев [41, 44]. Такая закономерность была подтверждена результатами термодинамических исследований, при которых сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально найденных данных на основании разностей энтропии показало, что силоксановые полимеры имеют высокую степень упорядоченности. Аналогичные выводы были сделаны на основе

данных измерения положительных значений свободной энергии [45].

Полисилоксаны характеризуются очень низким поверхностным натяжением, поэтому некоторые жидкости можно легко перевести в эмульсии. Они имеют очень низкую энергию испарения и вязкого течения. Энергия активации вязкого течения у жидкостей составляет 14 кДж (3,3 ккал), а у силоксанов с низкой молекулярной массой энергия активации для цепей бесконечной длины равна 16 кДж (3,8 ккал) [45].

Как показали расчеты, структурная единица вязкого течения представляет собой группу из 7,2 силоксановых звеньев, что подтверждает справедливость ранее приведенной точки зрения о спиралевидной структуре силоксанов.

Следствием такой структуры является также объемная сжимаемость. Например, объем жидкостей при высоком давлении может уменьшиться на одну треть, что проявляется в значительном повышении вязкости или в полном затвердевании [41]. Эти свойства можно использовать на практике, применяя силиконовые жидкости или полимеры с более высокой молекулярной массой в качестве демпфирующего материала при передаче давления и т. п.

С другой стороны, большой молярный объем, при котором молекулы не полностью занимают пространство, обуславливает легкость диффузии газов. По этой причине пленки силиконовых жидкостей плохо защищают поверхность металлов и других материалов от коррозии, а резиновые уплотнения на основе высокомолекулярных полимеров непригодны для применения в условиях высокого вакуума.

В модели спиралевидной структуры, представленной на рис. 1, показана большая концентрация метильных групп с атомами водорода в виде кружков белого цвета по всей длине цепи. На снимке цепь изображена в относительно развернутом виде; обычно она свернута в большей степени, так как силоксановый скелет находится в центре, а алкильные группы — на внешней стороне цепи. Результатом этого является полное отсутствие адгезии почти ко всем материалам. Эти свойства силиконовых жидкостей используются при применении их в качестве разделяющих веществ при литье металлов, пластмасс или при формовании и т. п.

Антиадгезионные свойства силиконов особенно заметно проявляются по отношению к воде, при правильном применении они являются одними из лучших гидрофобизирующих агентов. Полисилоксаны должны быть зафиксированы на поверхности таким образом, чтобы основной ионный полярный скелет, обладающий отличной адгезией, был ориентирован к поверхности, а органические группы — в обратном направлении, где бы они могли полностью проявить гидрофобные свойства.

На структуру полисилоксанов, а следовательно, и на их свойства до известной степени влияет характер органических

групп, связанных с кремнием, при этом наибольший эффект наблюдается в присутствии объемных групп, например фенильных.

Фенильная группа создает пространственное затруднение для подвижности силоксановой цепи и при нагревании снижает способность молекул раскручиваться. Повышение температуры приводит к частичному выпрямлению молекул и к увеличению вязкости.

При низких температурах, напротив, эта группа препятствует увеличению когезионных сил, улучшает подвижность цепей, а у полимеров обеспечивает сдвиг области каучукоподобной эластичности в сторону низких температур. Этим объясняется то, что метилфенилсилоксановый каучук сохраняет эластичность даже при -90°C *, тогда как диметилсилоксановый каучук постепенно затвердевает уже при -60°C .

Слабое поверхностное натяжение полидиметилсилоксанов является причиной их плохой смазывающей способности. Поэтому масла на их основе плохо прилипают к поверхности металла; в условиях нагрузки пленка рвется и, таким образом, не выполняет функции смазки. При частичном введении фенильных или более полярных хлорфенильных групп когезионные силы увеличиваются и смазывающая способность улучшается настолько, что поверхностные пленки на металлах не разрушаются даже при большой нагрузке на смазанные подшипники. Это свойство сохраняется при повышенных и пониженных температурах.

Названные группы уменьшают молярный объем, обеспечивают более низкую газопроницаемость, лучшую стойкость к коррозии и действию пара, а в случае полимеров — меньшую газопроницаемость в условиях вакуума.

Устойчивость основного силоксанового скелета и органических заместителей, особенно фенильных, не участвующих в радикальных реакциях и, скорее, подавляющих их, способствует стойкости к радиоактивному облучению. Силиконовые смазки, лакокрасочные материалы и каучуки с успехом применяются в ядерной технике благодаря тому, что они обладают комплексом свойств, важных для этой области, которого не имеет никакой другой материал: окислительной стойкостью при работе реактора в условиях высоких температур, стойкостью к деполимеризации под действием облучения и сравнительно высокой теплопроводностью, обеспечивающей быстрое охлаждение.

Метил- и фенилсилоксановые материалы характеризуются низкой стойкостью к органическим растворителям, таким, как бензол, толуол, четыреххлористый углерод, жидкие топлива и т. п. Стойкость к этим продуктам улучшается при введении высокополярных циан- или фторсодержащих групп. Для получения соответствующих звеньев на практике применяются

* Такая морозостойкость достигается при содержании фенильных групп 8—10%. — Прим. ред.

цианоэтильные и трифторпропильные группы. Из фторсилоконового каучука получается материал, хорошо противостоящий действию ракетных топлив при высоких температурах.

Ниже перечислены общие для силиконов свойства — как обусловленные его структурой, так и полученные при модификации:

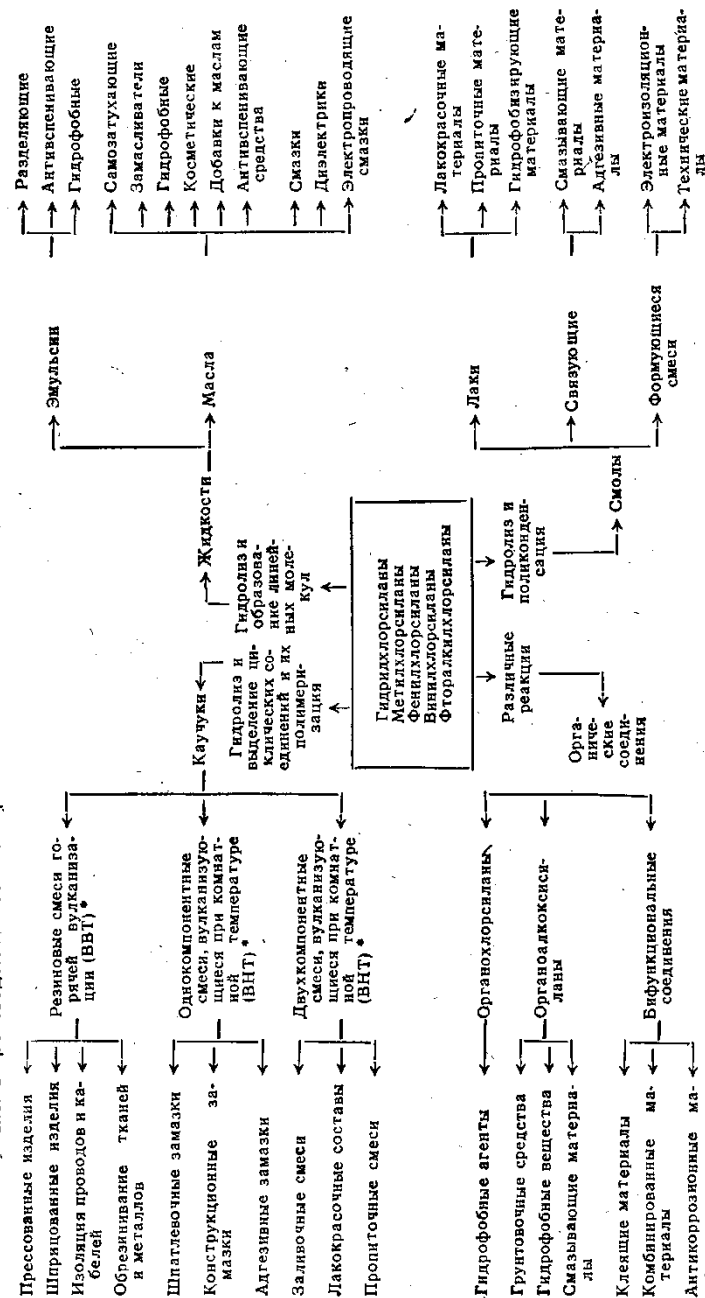
- 1) устойчивость к действию высоких и низких температур; физические константы, например вязкость масел, их консистенция и модуль резин, мало изменяются с температурой, поэтому их можно применять в широком интервале температур от -100 до 250°C ;
- 2) хорошие электроизоляционные свойства в указанном интервале температур, например электрическая прочность в широком диапазоне частот;
- 3) атмосферостойкость, стойкость к облучению, воздействию озона и различных химических реагентов; каучуки обладают маслостойкостью и при высоких температурах;
- 4) гидрофобность;
- 5) химическая инертность, несовместимость с другими материалами; они используются как разделительные агенты;
- 6) биологическая инертность.

Благодаря этим ценным свойствам силиконы находят применение в самых разнообразных областях. Их особенность состоит именно в том, что любое изделие отличается такой комбинацией свойств, которой не обладает никакой другой известный материал. Исключительные преимущества силиконов привели к тому, что они, несмотря на более высокую стоимость, находят все более и более широкое применение в электротехнике, машиностроении, строительном деле, пищевой, химической промышленности и для производства товаров широкого потребления, на металлургических заводах и шахтах, в медицине и во многих других отраслях.

Изменяя длину силоксановых цепей, заменяя метильные группы другими, например фенильными и винильными или просто водородом, варьируя разветвленность цепей или плотность сшивания, используя реакции конденсации или горячей вулканизации, можно получить целый ряд технически важных продуктов: силиконовые масла, смазки, гидрофобные вещества, лаки, смолы, каучуки и т. п. (см. схему).

Важными с точки зрения производства и переработки силиконового каучука, не считая работ по прямому синтезу исходных кремнийорганических хлорсиланов, являются следующие патенты: первый патент на способ получения высокомолекулярного диметилсилоксанового полимера в то время еще из продуктов гидролиза хлорсиланов [22]; патент на способ вулканизации диметилсилоксанового каучука органическими перекисями [23]; патент на способ щелочной полимеризации циклических мономеров [24, 25]; патент на способ получения метилвинилсодержащих сополимеров [26] и патент на способ усиления

Схема производства и области применения силиконов



* ВВТ (вулканизующиеся при высокой температуре) и ВНТ (вулканизующиеся при нормальной температуре) — сокращения, принятые в Чехословакии. — Прим. ред.

силоксанового каучука активными силикатными наполнителями [27].

Было осуществлено введение в каучукую цепь фенильных [28] и фторсодержащих групп [29, 30]; кроме того, в полимерную цепь удалось ввести цианозильные группы [31].

К важным достижениям следует отнести вулканизацию α,ω -полидиметилсилоксандиолов при комнатной температуре с помощью сшивающих алкоксисиланов под действием катализаторов [32] и вулканизацию аналогичного типа полимера сшивающим агентом в присутствии атмосферной влаги [33].

ЛИТЕРАТУРА

1. Rubber Age, 1, 554 (1965); БИКИ, 24, 4 (25.2.1967).
2. Долгов Б. Н. Химия кремнеорганических соединений. Л., Госхимтехиздат, 1933.
3. Rochow E. G. Introduction to the Chemistry of the Silicones. Wiley, New York, 1946, 1951.
4. Post H. W. Silicones and Other Organic Compounds of Silicon. Reinhold, New York, 1948.
5. McGregor R. R. Silicones and their Uses. McGraw-Hill, London, 1954.
6. Meals R. N., Lewis F. M. Silicones. Chapman & Hall, London, 1959.
7. Fordham S. Silicones. George Newnes, London, 1960.
8. Hunyar A. Chemie der Silicone. Verlag Technik, Berlin, 1952.
9. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J. Silikony. SNTL, Praha, 1954.
10. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J. Technické použití silikonů. SNTL, Praha, 1959.
11. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim, 1960, 1968.
12. Freeman G. G. Silicones. Iliffe Books, London, 1962.
13. Eaborn C. Organosilicon Compounds. Butterworths Scientific Publications, London, 1960.
14. Reuther H. Silikone. Steinkopff, Dresden, Leipzig, 1959.
15. Rochow E. G., Hurd D. T., Lewis R. N. The Chemistry of Organometallic Compounds. Chapman & Hall, London, 1957.
16. Kaufman H. C. Handbook of Organometallic Compounds. Van Nostrand, London, 1961.
17. Franta I. a kol. Gumárenská technologie I. SNTL, Praha, 1963.
18. Schätz M. Kaučuk. SNTL-Práce, Praha, 1965.
19. Fisher H. L. Chemistry of Natural and Synthetic Rubber. Reinhold, New York, 1957.
20. Morton M. Introduction to Rubber Technology. Reinhold, New York, 1969.
21. Penn W. S. Synthetic Rubber Technology. Maclaren, London, 1960.
22. Agens M. C. USP 2448756 (7.9.1948).
23. Wright G., Oliver C. S. USP 2448565 (7.9.1948).
24. Hyde J. F. USP 2438478 (23.3.1948).
25. Hyde J. F. USP 2490357 (12.12.1949).
26. Marsden J. USP 2445794 (17.7.1948).
27. Warrick E. L. USP 2541137 (13.2.1951).
28. Johansson O. K. USP 2868766 (13.1.1959); USP 2994684 (1.8.1961).
29. Konkle G. M. Rubb. Age, 84, 975 (1959).
30. Pierce O. R., Holbrook G. W., Johansson O. K., Saylor J. C., Brown E. D. Ind. Eng. Chem. 52, 783 (1960).
31. Williams T. C., Pike R. A., Fekete F. Ind. Eng. Chem., 51, 939 (1959).

32. Polmanteer K. E. DAS 1019462 (18.2.1954).

33. Ceyzerlat L. F. FP 1188495 (12.7.1957).

34. Sommer L. H. Stereochemistry, Mechanism and Silicon. McGraw-Hill, New York, 1965.

35. Андрианов К. А., Соколов Н. Н. Хим. пром., 1955, с. 329.

36. Murphy C. M., Sanders C. E., Smith D. C. Ind. Eng. Chem., 42, 2462 (1959).

37. Scala L. F., Hickam W. M., Loeffler M. H. J. Appl. Polymer Sci., 2, 287 (1959).

38. Frechette V. D. Non-Crystalline Solids. Wiley, New York, 1960.

39. Freiser H., Eagle M. V., Speier J. J. Am. Chem. Soc., 75, 2824 (1953).

40. Yamasaki K., Kotera A., Yokoi M., Ueda Y. J. Chem. Physics, 18, 1414 (1950).

41. Warrick E. L., Hunter M. J., Barry A. J. Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).

42. Rochow E. C., Le Clair H. G. J. Inorg. Nuclear Chem., 1, 92 (1955).

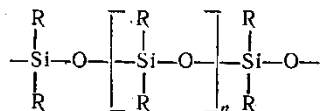
43. Weir C. E., Leser W. H., Wood L. A. Rubb. Chem. Technol., 24, 366 (1951).

44. Fox H., Taylor P., Zisman W. Ind. Eng. Chem., 39, 1401 (1947).

45. Newing M. Trans. Faraday Soc., 46, 613 (1950).

2.1. СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ

Силиконовые каучуки различных типов представляют собой, в основном, полисилоксаны общей формулы:



Отдельные типы силиконового каучука различаются между собой природой и количеством органических групп —R, связанных с кремнием; это прежде всего алкильные группы, главным образом метильные, как сами по себе, так и в сочетании с винильными, фенильными, трифторпропильными и другими группами, которые по-разному влияют на свойства силиконовой резины.

Некоторые новые специальные типы каучуков построены из гетерозвеньев в цепи, например борсилоксановых, силариленовых или силкарборановых.

Об основных свойствах силоксановых полимеров в связи со структурой уже говорилось в гл. 1. Многое из того, что там было сказано, относится к свойствам силоксановых полимеров, способных вулканизоваться, и их вулканизаторов. Свойства этих полимеров оцениваются прежде всего по поведению вулканизаторов, т. е. силиконовой резины.

Важнейшие факторы, оказывающие влияние на структуру силиконовых каучуков: большая энергия связи звеньев $\text{Si}-\text{O}-$; ионный полярный характер основной цепи, дипольный момент которой оказывает влияние на стабильность органических групп, связанных с кремнием; подвижность и свободное вращение цепи благодаря большому валентному углу у атома кислорода, связанного с атомами кремния, и пространственное расположение органических групп в спиралевидной структуре цепи. Этим объясняется то, что у вторичной (надмолекулярной) структуры межмолекулярные силы между цепями по сравнению с другими каучуками малы [1].

Ниже дана величина когезии различных полимеров:

	МДж/м³	кал/см³
Поливинилхлорид	378	90,0
Каучук		
бутадиен-нитрильный	370	88,0
тиоколовый	370	88,0
хлоропеновый	281	67,0
бутадиен-стирольный	276	65,6
натуральный	269	64,0
Полиэтилен	260	62,0
Полиизобутилен	252	60,0
Силиконовый каучук	227	54,0

Благодаря спиралевидной форме цепи и свободному вращению метильных групп, которые способностью к вращению еще больше увеличивают радиус действия цепей, полисилоксаны имеют большой молярный объем, что сказывается на их сжимаемости, газо- и паропроницаемости и, прежде всего, на каучукоподобных свойствах, которые проявляются особенно заметно при образовании трехмерной каучуковой сетки. Из-за слабых межмолекулярных сил в структуре полимеров не образуются физические узлы связи, которые бы обеспечивали каучукоподобное поведение в невулканизованном состоянии, как это наблюдается у натурального каучука или у других синтетических эластомеров. Большинство органических каучуков термопластичны, т. е. при нагревании они переходят из каучукоподобного состояния в пластическое с определенными свойствами текучести, что существенным образом облегчает их формование при обработке. Вязкость силиконового каучука почти не зависит от температуры, и поэтому его нельзя с помощью тепла перевести в пластическое состояние, особенно в присутствии наполнителей.

Из-за слабых межмолекулярных сил силиконовые каучуки имеют низкие физико-механические свойства. Диметилполисилоксаны с молекулярной массой 600 000 ведут себя как вязкотекучая масса. Только в результате вулканизации полимер переходит из текучего состояния в эластическое с типичными каучукоподобными свойствами, при этом, однако, вулканизат легко крошится и имеет малую прочность.

Силоксановые звенья обладают большой подвижностью и придают полимерам характерную для низкомолекулярных соединений способность к образованию циклических структур. Было установлено, что спиралевидные звенья свертываются в большие массивные циклы, содержащие от 50 до 100 диметилсилоксановых звеньев, и вся макромолекула состоит из 100—200 таких больших циклов. Сама по себе массивность двойной спирали уже указывает на то, что такие цепи скорее будут деформироваться, чем образовывать компактную массу. Эта структура легко разрушается при перемешивании или других видах деформации сдвига, а также под давлением. Поэтому вязкость силоксановых полимеров сильно уменьшается с давлением (табл. 4) [2].

Таблица 4

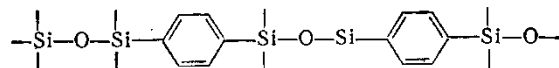
Сжимаемость полидиметилсилоксанов (в %)

Вязкость при 25 °С, мПа·с (сСт)	Давление, МПа (кгс/см ²)			
	50 (500)	250 (2500)	2000 (20 000)	4000 (40 000)
0,0065 (0,65)	6,3	16,3	Затвердевает	—
0,01 (1,0)	5,4	15,1	31,7	36,6
0,02 (2,0)	4,9	14,3	31,5	36,9
0,128 (12,8)	4,5	12,9	29,1	34,3
1 (100)	4,5	12,7	28,6	34,0
3,5 (350)	4,5	12,8	28,9	35,2
10 (1000)	4,6	12,7	28,2	33,5
125 (12 500)	4,5	12,5	28,1	33,5

Указанная закономерность в структуре нарушается при наличии, например, объемных фенильных групп, которые препятствуют образованию правильных структур и повышают подвижность цепи при более низких температурах. Содержание фенильных групп проходит через определенный оптимум; замена всех метильных групп фенильными не оправдала себя из-за чрезмерно высокой жесткости цепей; обычно они вводятся в количестве 5—15%.

Аналогичный эффект дает замена атома кислорода в цепи между атомами кремния другими группами. Кислород с большим углом связи обуславливает большую подвижность цепи, которая, с одной стороны, лежит в основе ее эластичности, а с другой — является причиной слабых межмолекулярных сил и тем самым более низких физико-механических свойств. Следовательно, можно было ожидать, что цепи с силариленовыми звеньями будут обладать более высокой прочностью [3—6].

Структуру цепи таких полиариленилсилоксанов можно представить следующим образом:

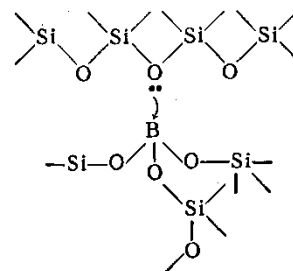


Такие цепи из-за присутствия ариленовых звеньев будут более жесткими. В этом случае межмолекулярные силы между цепями более прочны, и в то время как резина на основе полидиметилсилоксана имеет прочность при разрыве в ненаполненном состоянии около 0,5—0,8 МПа (5—8 кгс/см²), а в наполненном 6—8 МПа (60—80 кгс/см²), метилсодержащий полиариленилсилоксан в ненаполненном состоянии имеет прочность при разрыве 1,5—2,0 МПа (15—20 кгс/см²), а в наполненном 10—12 МПа (100—120 кгс/см²).

Если гетерогенная цепь содержит группы, характеризующиеся высокой теплостойкостью, например молекулы карбо-

рана, то заметно возрастает устойчивость и метильных групп у атома кремния. Улучшение теплостойкости так существенно, что вулканизаты на основе поликарборансилоксанов устойчивы при 450—500 °С.

Другой интересной модификацией свойств силоксановых полимеров является введение в цепь атомов бора. Борсилоксаны отличаются повышенной адгезией к другим материалам, а также аутогезией. Это объясняется смещением электронной пары атома кислорода к атому бора, который имеет большое сродство к атомам кислорода соседних цепей:

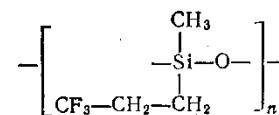


Это свойство проявляется и при таком незначительном содержании бора, как 1 атом бора на 300—400 силоксановых звеньев, что свидетельствует о высокой чувствительности силоксановых полимеров к присутствию других атомов [9, 10].

Для улучшения свойств силиконовых каучуков, например маслостойкости и стойкости к растворителям, применялись методы, которые себя оправдали при модификации диеновых органических каучуков, когда в качестве обрамляющих групп для защиты основного углеродного скелета вводились полярные группы, увеличивающие также межмолекулярные силы.

Хорошо себя зарекомендовало введение в силоксановые полимеры нитрильных и фторсодержащих групп, которые благодаря своей полярности придают полимеру стойкость к действию алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителей.

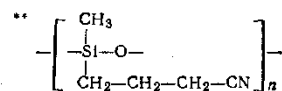
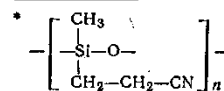
Из фторсодержащих групп хорошие результаты показало использование γ-трифторпропилметилсилоксанового звена [11, 12]:



Из нитрильных групп, с точки зрения теплостойкости, пригодны β-цианоэтильные и γ-цианопропильные группы [13, 14].

Ниже сравнивается теплостойкость полиорганосилоксанов с различными силоксановыми звеньями при нагревании на воздухе в течение 100 ч при 250 °С:

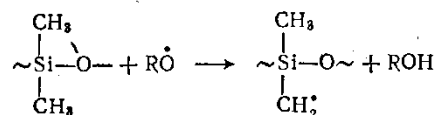
	Содержание сохранившихся органических остатков, %
Метилсилоксан	96,7
Этилсилоксан	6,7
β-Цианоэтилсилоксан*	88,3
Пропилсилоксан	6,9
γ-Цианопропилсилоксан**	75,6
β-Цианопропилсилоксан	94,4



Вернемся, однако, к обычным типам силиконовых каучуков. Одно из основных свойств, которое позволяет причислить их к каучукам, — это способность к реакциям вулканизации, причем возможности проведения этих реакций более разнообразны, чем у большинства других типов каучуков.

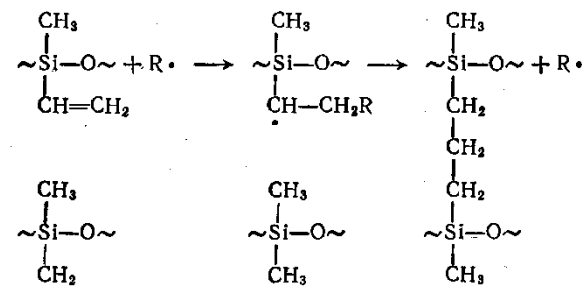
Обрамляющие метильные группы сравнительно легко образуют радикалы, в результате рекомбинации которых между цепями возникают поперечные связи. Для радикальной полимеризации применяются ацильные перекиси, образующие при нагревании радикалы с достаточной энергией активации. При вулканизации диметилсилоксановых полимеров не происходит равномерного распределения поперечных связей из-за недостаточного хорошего диспергирования вулканизующего агента. Концентрация поперечных связей около диспергированных частиц перекиси всегда будет выше, чем на остальных участках, так что образующаяся нерегулярная сетка не может иметь хорошие деформационные свойства. Следствием этого является большая остаточная деформация при высоких температурах.

Для достижения оптимальной концентрации поперечных связей требуется сравнительно большое количество перекиси, которая не только служит источником радикалов, но вследствие способности к реакциям окисления действует на органические группы, связанные с цепью, и вместе с продуктами распада снижает теплостойкость силиконовых вулканизатов. Для образования одного радикала в цепи требуется один радикал перекиси:



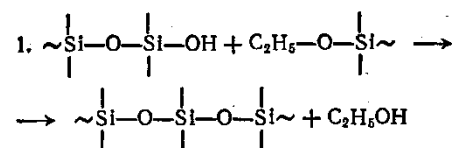
Указанные выше недостатки были частично устранены за счет введения в цепь обрамляющих ненасыщенных групп, главным образом винильных. С позиций радикальных процессов эти

группы более реакционноспособны, чем метильные, что дает целый ряд преимуществ, например, требуется более низкая концентрация перекиси, так как на один перекисный радикал образуется большее число поперечных связей. Это объясняется тем, что при вулканизации по существу происходит перенос радикалов*:

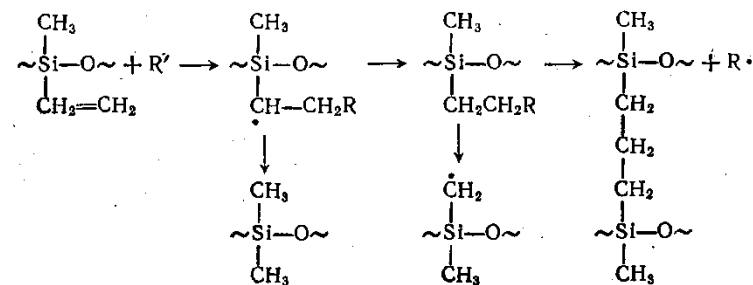


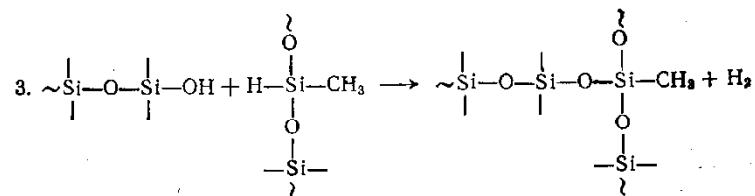
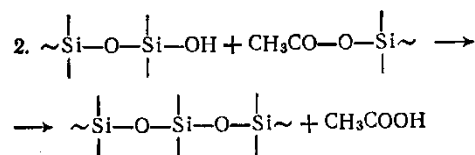
Для вулканизации метилвинилсилоксановых каучуков можно применять алкил- или арилперекиси, продукты разложения которых при низкой концентрации не вызывают побочных реакций, при этом образуется более равномерная сетка.

При других типах реакций вулканизации используют реакционную способность α,ω-гидроксильных групп на концах цепей дигидроксиполсилоксанов. В присутствии катализаторов эти реакции протекают при комнатной температуре. Из целого ряда реакций вулканизации наиболее важными являются три типа, основанные на реакциях:



* По-видимому, процесс происходит по следующей схеме (Прим. ред.):





В последнем случае для вулканизации применяются так называемые гидридсилоксаны, содержащие в цепи водород. Это единственный известный способ вулканизации полимера полимером.

Сравнение каучуковой сетки, образующейся при радикальной и конденсационной вулканизации, указывает на то, что при конденсационном способе следует применять полимеры с короткими цепями, которые удлиняются в результате вулканизации, тогда как при радикальной вулканизации сетка образуется путем связывания исходных длинных цепей.

То, что для конденсационной вулканизации можно применять полимеры с короткими цепями, имеющими консистенцию жидкости, дает возможность использовать эти каучуки в качестве заливочных компаундов, состав для покрытий и замазок.

По способу получения резиновых смесей и их последующей переработки различают два основных типа силиконовых каучуков:

- 1) ВВТ — каучуки радикальной вулканизации (сшивание перекисями при высоких температурах);
- 2) ВНТ — каучуки конденсационной вулканизации (катализатор или тип реакции вулканизации обеспечивает сшивание при комнатной температуре).

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ КАУЧУКОВ

До сих пор рассматривались изменения свойств силиконовых каучуков в зависимости от их химического состава, структуры цепей и их способности к реакциям вулканизации. Силиконовые каучуки характеризуются и другими параметрами, которые определяются возможностями синтеза мономеров, способом полимеризации и, наконец, методами переработки и применения. К таким параметрам относятся размер молекул (молекулярная масса), распределение отдельных молекул по

размеру или массе (полидисперсность), природа активных центров на концах молекул, линейная или разветвленная структура цепей, а также применяемая аппаратура, остатки катализаторов и содержание непрореагировавшего мономера. Для сополимеров важна статистика распределения разнородных звеньев в цепях, влияние заместителей на характер межмолекулярных сил и способность к кристаллизации.

Молекулярная масса силиконового каучука, вулканизованного под действием тепла, — один из основных параметров, влияющий на конечные свойства и поведение при обработке. Техника полимеризации позволяет, например, получать полимеры с молекулярной массой значительно больше 1 000 000, о которых известно, что после вулканизации они имеют очень ценные свойства. По внешнему виду эти каучуки весьма сходны с обычно применяемыми органическими каучуками, обладают твердостью и эластичностью, но они нетермопластичны и поэтому их нельзя смешивать с усиливающими наполнителями и формовать, так как даже при высоком давлении они не показывают приемлемой текучести. В связи с этим для обработки смесей на основе силиконовых каучуков применяются полимеры с молекулярной массой 400 000 — 600 000 и вязкостью $0,01 \cdot 10^6$ — $0,012 \cdot 10^6$ м²/с ($10 \cdot 10^6$ — $12 \cdot 10^6$ сСт) [15].

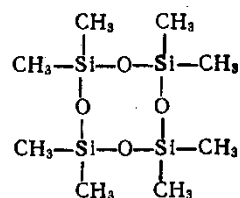
Прежде чем коснуться вопроса о том, как регулируется молекулярная масса синтезируемых силиконовых каучуков, приведем некоторые сведения об исходных продуктах и методах полимеризации.

2.3. МОНОМЕРЫ

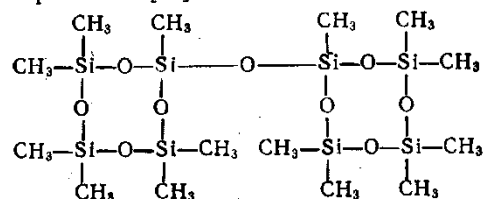
Прямым синтезом получают различные типы моно-, ди- и трифункциональных хлорсиланов, из которых ценными, с точки зрения получения требуемых длинноцепных молекул, являются прежде всего дифункциональные хлорсиланы, например диметилдихлорсилан (ДДС) и дифенилдихлорсилан (ДФДС). ДДС и ДФДС следует отделять от трифункциональных примесей, поскольку они могут вызвать при полимеризации нежелательное разветвление или преждевременный обрыв цепей. Это трудно осуществить, так как указанные хлорсиланы имеют близкие температуры кипения (диметилдихлорсилан 70,2°C, метилтрихлорсилан 66,1°C, триметилхлорсилан 57,6°C), и хотя их можно разделить фракционированием, диметилдихлорсилан для последующей обработки необходимо подвергнуть дополнительной очистке, чтобы содержание трифункциональных примесей не превышало 0,02%.

При гидролизе диметилдихлорсилана образуются низкомолекулярные полисилоксаны, которые представляют собой линейные полимеры с концевыми гидроксильными группами или циклические полимеры, состоящие из трех — семи, а чаще четырех

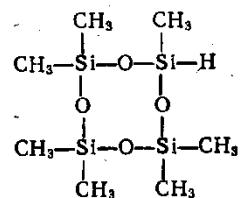
силоксановых звеньев. Например, октаметилциклотетрасилоксан (D_4) с т. кип. 172°C



подобно другим циклическим полимерам можно выделить из смеси перегонкой. Если в диметилдихлорсилане содержится метилтрихлорсилан, то при гидролизе и конденсации он переходит в бициклические соединения, которые можно отделить от D_4 и D_5 перегонкой [16]:



Сложнее дело обстоит с метилдихлорсиланом, из которого при гидролизе образуется гептаметилциклотетрасилоксан с т. кип. близкой к т. кип. D_4 (166°C) [17]:

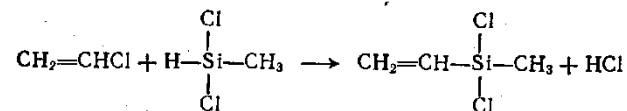


Силоксановое звено, содержащее связанный реакционноспособный водород, при полимеризации способствует образованию боковых цепей.

До сих пор шла речь об исходных соединениях, содержащих метильные группы. Другие радикалы применяются при получении силиконовых каучуков в значительно меньших мольных количествах, например винильные группы до 2%, фенильные — в основном до 15%. Источником фенильных групп является октафенилциклотетрасилоксан или тетрафенилтетраметилциклотетрасилоксан, получаемые гидролизом соответствующих хлорсиланов.

Винильная группа входит в цепь при сополимеризации с тетраметилтетравинилциклотетрасилоксаном или винилгептаметилциклотетрасилоксаном, образующимися при гидролизе метил-

винилхлорсилана или при его согидролизе с диметилдихлорсиланом. Последний получается не прямым синтезом, а из винилхлорида и метилдихлорсилана:

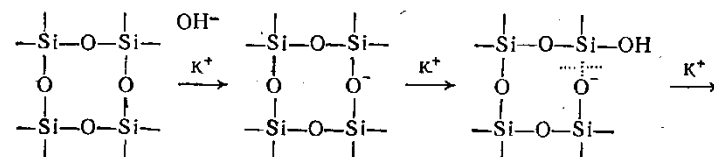


2.4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

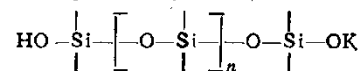
Хотя во многих учебниках и сейчас приводится способ получения полисилоксанов, основанный на конденсации силоксандиолов, образующихся при гидролизе дихлорсиланов, в промышленном масштабе силиконовые каучуки получают полимеризацией циклических силоксанов, т. е. с помощью способа полимеризации, основанного на раскрытии цикла.

Благодаря ионному характеру силоксановой связи полимеризация циклических силоксановых мономеров протекает по ионному механизму, а в качестве катализаторов хорошо показали себя сильные кислоты, соли сильных кислот и основания.

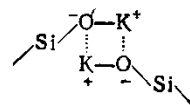
На практике применяются смесь сернокислого алюминия и серная кислота [18], гидроокись калия [19—22], термолабильные аммониевые и фосфониевые основания [23]. При применении гидроокиси калия реакция полимеризации, по-видимому, идет по схеме:



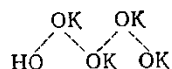
После раскрытия цикла активный центр на конце цепи раскрывает по аналогичному механизму и другие циклы. Рост цепи происходит, таким образом, путем присоединения молекул мономера к растущему активному центру до установления равновесия с конверсией $\sim 86\%$, когда катализатор остается на концах макромолекул:



Полимеризация, проводимая при высоких температурах, сопровождается побочными реакциями, например конденсацией гидроксильных групп на концах молекул. Вероятно, также образуются стабильные комплексы типа:

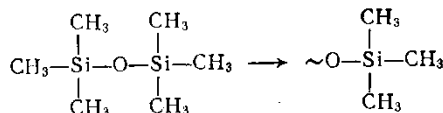


При высоких температурах наряду с полимеризацией происходит и деполимеризация, так что конечное содержание мономера определяется температурой полимеризации и активностью катализатора. В этих же условиях, особенно в присутствии кислорода, может происходить и окисление метильных групп с образованием активных центров и возможным ростом цепи с формированием боковых цепей [24]:

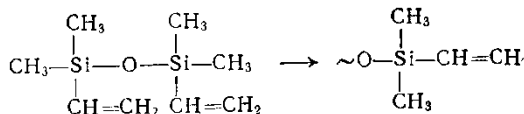


Теоретически молекулярную массу можно регулировать, изменяя концентрацию катализатора. Однако для получения требуемой молекулярной массы гидроокись калия пришлось бы применять в таком количестве, которое бы вызвало значительное ухудшение электроизоляционных свойств, термостойкости и обрабатываемости полимеров. В связи с этим применяются концентрации не выше 0,01%. При таких концентрациях образуются полимеры с молекулярной массой более 1 млн. Поэтому молекулярную массу следует регулировать с помощью агентов переноса цепи; при полимеризации они распадаются на монофункциональные звенья, которые блокируют концы молекул. В зависимости от их концентрации образуются цепи различной длины. Помимо регулирования молекулярной массы при этом также появляется возможность вводить на концы молекул желаемые группы:

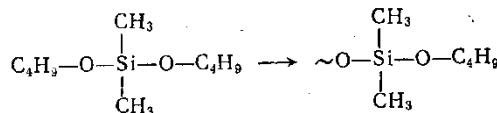
Гексаметилдисилоксан
или высшие линейные
силоксаны



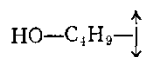
Тетраметилдивинил-
дисилоксан или
аллилсилоксаны [25, 26]



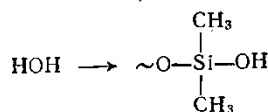
Алкoxисиланы



Спирты [27]

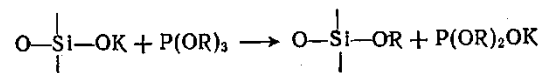


Вода

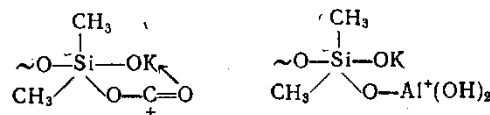


Подробные сведения о регулировании структуры приведены здесь в связи с тем, что концы молекул оказывают существен-

ное влияние на поведение полимеров. Если в полимерах, полученных в присутствии щелочей, содержатся активные центры, то, например, при приготовлении резиновых смесей между полимером и наполнителем образуются такие прочные связи, что после нескольких дней хранения смеси теряют способность обрабатываться. Очистить полимер от избытка мономера и других примесей отгонкой не представляется возможным, так как активные центры катализируют деполимеризацию и способствуют тому, что равновесие реакции смещается в сторону образования циклических мономеров. Поэтому избыток катализаторов дезактивируют нейтрализацией или же удаляют из полимера промывкой водой [28]. Нейтрализация осуществляется с помощью кислот, галогенидов, например хлористого аммония [29], кислых наполнителей [30], соединений, которые легко отдают атом галогена, таких, как хлорсиланы, например монохлорсиланы [31—33] или дихлорсиланы [26—34]. Дезактивация иодом и эфирами фосфористой кислоты [35, 36] проводилась лишь в лабораторном масштабе:



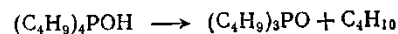
Некоторое стабилизирующее действие могут также оказывать двуокись углерода [37, 38] или амфотерные гидроокиси [39, 40], при применении которых, по-видимому, образуются устойчивые комплексы:



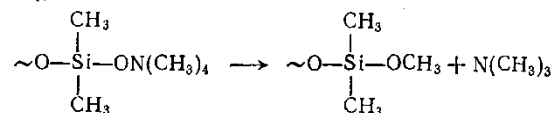
Действие иода также объясняется образованием устойчивого комплекса [41]. Поэтому для обеспечения чистоты полимера и лучшей термостойкости выгоднее применять термолабильные катализаторы полимеризации, достаточно активные при низких температурах полимеризации, но способные при нагревании до высоких температур разлагаться с образованием устойчивых соединений. Так, гидроокись тетраметиламмония действует как катализатор полимеризации при 70—120°C, но при температурах выше 130°C разлагается и становится неактивной [42]:



Подобно этому гидроокись тетрабутилфосфония катализирует процесс полимеризации при 110°C, но разлагается при температурах выше 140°C [43—44]:



Обычно их применяют в виде силанолатов, и после полимеризации и разложения связанных с цепью термолabileльных концевых групп на конце силоксановой цепи остается группа $\sim\text{OR}$:



Такие катализаторы позволили перейти на непрерывный автоматический процесс полимеризации.

Молекулярно-массовому распределению полимеров посвящен ряд работ [45—47]. Было установлено, что по полидисперсности между полимерами, полученными на щелочных и кислотных катализаторах, нет существенных различий [45].

Изучение влияния полидисперсности на технологические и механические свойства полимеров позволило установить, что лучшими свойствами обладает полимер с наиболее узким молекулярно-массовым распределением. Низкомолекулярные фракции ухудшают механические свойства из-за нерегулярной каучуковой сетки, тогда как высокомолекулярные фракции оказывают отрицательное действие на обрабатываемость каучуков. Содержание мономера и низкомолекулярных фракций, от которых можно освободиться пересаживанием, оказывает влияние на усадку резиновых смесей при вулканизации. Если содержание мономера в исходном полимере составляет 5%, то затрудняется процесс формования, хотя присутствие мономера в таком количестве не сказывается существенным образом на физико-механических свойствах.

Удовлетворительные значения усадки 2,5—3% достигаются при содержании низкомолекулярных фракций ниже 3%.

Молекулярная масса обычно определяется вискозиметрически в толуольных растворах и рассчитывается по формуле Барри:

$$[\eta] = 2 \cdot 10^{-4} M^{0.66}$$

Степень разветвления характеризуется константой K' в уравнении Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c$$

Многие авторы изучали взаимосвязь между K' и структурой органических полимеров [48—51]. Было найдено, что и для силоксановых полимеров K' является хорошим показателем степени разветвления. Полимеры со значениями $K' = 0,2—0,4$ еще поддаются обработке, а полимеры с $K' = 0,6$ уже достаточно разветвлены, и способность к обработке достигает критического предела [52].

2.5. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СИЛИКОНОВЫХ КАУЧУКОВ

Для приготовления различных смесей на основе силиконовых каучуков, вулканизирующихся при высоких температурах, применяются следующие типы полимеров:

1. Полидиметилсилоксаны (Si), используемые лишь в особых случаях для эксплуатации в интервале температур от -60 до 180°C .

2. Полиметилвинилсилоксаны (ViSi) с молярным содержанием винильных звеньев около 0,2%; предназначены для получения резин с низкой остаточной деформацией и хорошей термостойкостью, для изготовления толстостенных изделий с применением перекисей избирательного действия, реагирующих только с винильными группами, для приготовления саженатолненных проводящих смесей.

При большем молярном содержании винильных групп (4—5%) полимеры способны вулканизоваться серой и могут совулканизоваться с органическими каучуками.

3. α,ω -Дивинилполидиметилсилоксаны или α,ω -дивинилполиметилвинилсилоксаны были синтезированы для улучшения каучуковой сетки. При вулканизации других полимеров образуется сетка со сравнительно большим количеством свободных концов цепей (рис. 2). Свободные концы цепи не участвуют в передаче напряжения, действуют как мягчители, снижают равновесный модуль и при высоких температурах способствуют реакции деполимеризации. Наличие реакционноспособных винильных групп на концах молекулярных цепей приводит к образованию сетки, не содержащей свободных концов. При этом происходит не только повышение равновесного модуля и прочности, но и уменьшение остаточной деформации при высоких температурах, которое является одной из важных характеристик термостойкости вулканизационной сетки [53].

4. Полиметилфенилвинилсилоксаны (PhViSi). Фенильные типы полисилоксанов производились еще до того, как стало известно о влиянии винильных групп, и вначале применялись только метилфенилполисилоксаны (PhSi). Если полимер содержит приблизительно одну фенильную группу на 10—15 атомов кремния, температура замерзания снижается с -60 до -90°C . Резины с большим содержанием фенильных групп, в которых имеется атом хлора при отношении групп $\sim 1:4$, обладают самозатухающими свойствами. Каучуки с отношением фенильная группа: атом кремния = 1:1 устойчивы к действию радиации [54—56].

5. Полиметилвинилтрифторпропилсилоксаны (FViSi). Полярные фторсодержащие группы улучшают стойкость каучука к растворителям, главным образом к неполярным топливам. В таких полимерах одна группа $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ приходится на 1—2 атома кремния.

6. Полиметилвинилдианосилоксаны (CViSi) с отношением цианоэтильных групп к кремнию приблизительно 1:2—5 имеют улучшенную маслостойкость; их объемное набухание в высокоагрессивных маслах по истечении 70 ч при 150°C составляет ~5%.

7. Полиборсилосканы с соотношением 1 атом бора на 300—400 атомов кремния предназначены для получения клеящих и самосклеивающихся смесей.

Силиконовые каучуки в отличие от других органических каучуков не поставляются для переработки в виде ненаполнен-

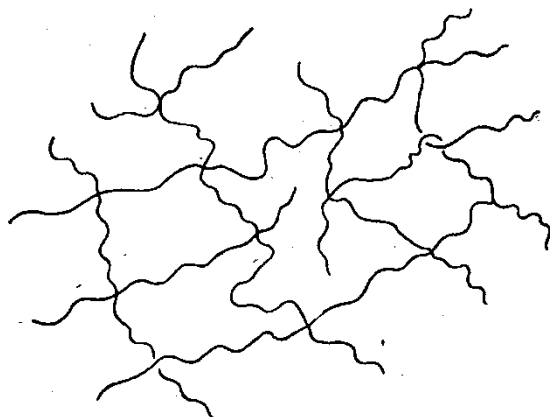


Рис. 2. Вулканизационная сетка силиконовой резины.

ных смесей; производители сами готовят различные типы резиновых смесей, различающихся по твердости, способу переработки и конечным свойствам вулканизатов. Большинство смесей поставляется уже в готовом виде с вулканизирующими агентами. Рецептуре смесей посвящено много работ [57—85]; перечень выпускаемых полимеров и смесей дан в Приложении 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Warrick E. L., Hunter M. J., Barry A. J. Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).
2. Bridgman P. W. J. Chem. Phys., 19, 203—207 (1951).
3. Omielanski G. M., Reid W. G. 6 Joint Navy-Air Force Conference on Elastomer Research Development, Boston 18, 20.10.1960.
4. Андрианов К. А. Изв. АН СССР, 151, 616 (1963).
5. Scott M. Y. J. Polymer Sci., A2, 15 (1964).
6. Haberland G. G. J. Polymer Sci., A2, 31 (1964).
7. Sperling L. H., Cooper S. L., Tobolsky A. V. J. Appl. Polymer Sci., 10, 11, 1725—1735 (1966).
8. Schroeder H. A., Schaffling O. G., Larchar T. B., Frull F. F., Heying T. L. ACS, Division of Rubber Chemicals Spring Meeting. Paper 11, Akron, Ohio, 28 May 1966.
9. Wick M. Kunststoffe, 50, 433 (1960).
10. McGregor R. R., Warrick E. L. USP 2431878 (1953).

11. Konkle G. M. Rubb. Age, 84, 975 (1959).
12. Pierce O. R., Hobbrook G. W., Johansson O. K., Saylor J. C., Brown E. D. Ind. Eng. Chem., 52, 783 (1960).
13. Williams T. C., Pike R. A., Fekete F. Ind. Eng. Chem., 51, 939 (1959).
14. Cahoy R. P., Meals N., Ashby B. A., Silva P. F. J. Org. Chem., 26, 2008 (1961).
15. Pfeiffer C. W., Savage R. M., White B. B. Ind. Rubb. World, 129, 48 (1954).
16. Соколов Н. Н. Журн. общ. химии, 29, 256 (1959).
17. Соколов Н. Н. Журн. общ. химии, 29, 248 (1959).
18. Ставицкий Н. К., Неймарк Б. Е. Авт. свид. СССР 14968, 1952.
19. Hyde J. F. USP 2438478 (23.3.1948).
20. Hyde J. F. USP 2490357 (12.3.1949).
21. Grubb W. T., Osthoff R. C. J. Am. Chem. Soc., 77, 1405 (1955).
22. Кучера М., Елинек М. Высокомолекуляр. соед., 2, № 12, 1860 (1960).
23. Gilbert A. R., Kantor S. W. J. Polymer Sci., 40, 35 (1959).
24. Kučera M., Jelinek M., Nejedlý E., Láňková J. Výzkumná správa VUMCH II, č. 43 (1960).
25. Caprino J. C., Prochazka R. J. DAS 1041692 (1954).
26. Schätz M. Cs. pat. 113916 (28.12.1962).
27. Schätz M. Cs. pat. 116688 (28.1.1964).
28. Hammersfahr F. W., Hatch R. L. USP 2834753 (1953).
29. Boot J. R. USP 3057821 (1958).
30. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone. Verlag-Chemie, Leipzig, 1968, S. 177.
31. Hyde J. F., Johansson K. O. USP 2453092 (1947).
32. Weyenberg D. R. USP 2714099 (1954).
33. Nejedlý E. Cs. pat. 107611 (1962).
34. Андрианов К. А., Северный В. В. Авт. свид. СССР 136370, 1961; Бюлл. изобр., 1961, № 5, с. 25.
35. Grubb W. T. USP 2789109 (1954).
36. Vinville R. W. USP 2739952 (1953).
37. Hyde J. F. USP 2542334 (1951).
38. Wicks R., Schätz M., Trejbal J. Cs. pat. 89089 (1959).
39. Kučera M., Láňková J. J. Polymer Sci., 59, 79 (1962).
40. Kučera M., Láňková J. J. Polymer Sci., 54, 375 (1961).
41. Osthoff R. C., Bueche A. M., Grubb W. T. J. Am. Chem. Soc., 76, 4659 (1954).
42. Grubb W. T., Osthoff R. C. J. Am. Chem. Soc., 77, 1405 (1955).
43. Gilbert A. R., Kantor S. W. J. Polymer Sci., 40, 35 (1959).
44. Kirk N. Ind. Eng. Chem., 51, 515 (1959).
45. Lewis F. M. Gordon Research Conference on Elastomers. Colby Jr. College (3.8.1953) New London, New Hampshire.
46. Королев А. Я., Андрианов К. А., Утешева Л. С., Веденская Т. Е. ДАН СССР, 89, № 1, 65 (1953).
47. Schätz M. Sborník VSCHT (Praha), 4, č. 2, 459—472 (1960).
48. Manson J. A., Cragg L. H. Can. J. Chem., 30, 482 (1952).
49. Cragg L. H., Brown A. T. Can. J. Chem., 30, 1033 (1952).
50. Youngson G. W., Melville H. W. J. Chem. Soc., 1950, 1613.
51. Menčík Z., Láňková J. Makromol. Chemie, 14, 118 (1954).
52. Schätz M., Svehla K. Výzkumná zpráva VSCHT (Praha), 1 (1964).
53. Schätz M. Cs. pat. 116688 (28.1.1964).
54. Williams T. C., Pike R. A., Fekete F. Ind. Eng. Chem., 51, 939 (1959).
55. Johansson O. K. USP 2868766 (13.1.1959); USP 2994684 (1.8.1961).
56. Saylor J. C. USP 3032531 (1.5.1962).
57. Deasy J. J., White B. B. Rubb. Age, 80, 1001 (1957).
58. Kilbourne F. L., Doede C. M., Stasiunas J. J. Rubb. World, 132, 193 (1955).
59. Savage R. M., White B. B. Rubb. World, 129, 481 (1953).
60. Spencer W. B., Davis W. B., Kilbourne F. L., Monterroso J. C. Ind. Eng. Chem., 45, 1297 (1953).
61. Warrick E. L., Lauterbur P. C. Ind. Eng. Chem., 48, 486 (1955).

62. Riley J. H. Rubb. Plast. Weekly, 7, 42 (1962).
63. Warrick E. L. Ind. Eng. Chem., 47, 1816 (1955).
64. Schätz M., Švehla K. Silikonový kaučuk III. Metoda pro stanovení interakce polymer-plnivo v silikonovém kaučuku. Sborník VŠCHT (Praha), C-10, 1966.
65. Schätz M., Švehla K. Silikonový kaučuk IV Interakce polymer-plnivo v silikonovém kaučuku. Sborník VŠCHT (Praha), 1960.
66. Schätz M., Švehla K. Silikonový kaučuk XV. Kombinace Aerosilu/Aerosilu R-972 v silikonovém kaučuku. Sborník VŠCHT (Praha), C-13, 1968.
67. Schätz M., Švehla K. Silikonový kaučuk XVI. Použití kombinace aktivních a neaktivních plniv v silikonovém kaučuku. Sborník VŠCHT (Praha), C-13, 1968.
68. Schätz M., Švehla K. Silikonový kaučuk XVII. Vliv měrného povrchu plniv na interakci polymer-plnivo v silikonovém kaučuku. Sborník VŠCHT (Praha), C-13, 1968.
69. Schätz M., Švehla K. Silikonový kaučuk XVIII. Sledování interakce polymer-plnivo v silikonovém kaučuku plastoměrem Brabender. Sborník VŠCHT (Praha), C-13, 1968.
70. Bitner C. L., Dunham M. L. Rubb. World, 134, 720 (1956).
71. Bayer Mitteilungen für die Gummi-Industrie, № 36, 39 (1965).
72. Roush C. W., Braley S. A. Rubb. Age, 83, 102 (1958).
73. Roush C. W. Rubb. Age, 88, 338 (1960).
74. Polmanteer K. E., Hunter M. J. Rubb. Age, 83, 102 (1958).
75. Polmanteer K. E., Hunter M. J. J. Appl. Polymer Sci., 1, 3 (1959).
76. Bayer Mitteilungen, № 29, 30 (1961).
77. Bayer Mitteilungen, № 30, 43 (1962).
78. Ward R. A., Wetzel J. W. Rubb. Age, 86, 680 (1970).
79. Wick M. Kunststoffe, 50, 433 (1960).
80. Dathe Ch. Plaste und Kautschuk, 7, 325 (1962).
81. Phillips J. R., Scott J. R. Rubb. Plast. Age, 36, 723 (1955).
82. Roush C. W., Kosmider J., Benfer R. L. Rubb. Age, 94, 744 (1964).
83. General Electric Co. Rubb. Age, 82, 496 (1957).
84. Moroney T. S. Rubb. World, 148, 34 (1963).
85. Youngs D. C., Roush W. C. Rubb. Age, 99, 39 (1967).

Вулканизация является обычной химической реакцией, при которой действие вулканизующего агента или энергии вызывает процессы, приводящие к превращению линейной структуры каучука в трехмерную сетку, обладающую эластическими свойствами.

Вулканизирующая система подбирается в зависимости от структуры каучуков и их химического состава.

Для силиконового каучука известны в основном следующие типы реакций вулканизации:

1) радикальная вулканизация, при которой боковые винильные или метильные группы силоксановой цепи вступают в радикальные реакции с химическими или физическими источниками радикалов;

2) конденсационная вулканизация, основанная на реакции гидроксильных групп, находящихся на концах силоксановых цепей, с многофункциональными сшивающими агентами;

3) серная вулканизация полисилоксанов, содержащих большее количество (2—5%) боковых винильных групп, которые реагируют с серой в присутствии ускорителей.

При радикальной вулканизации силиконового каучука применяются различные источники свободных радикалов. Из химических соединений это, главным образом, органические перекиси, образующие свободные радикалы при повышенных температурах, а из физических источников — излучение высокой энергии (генератор Ван де Графа или радиоактивный кобальт ^{60}Co).

Наибольшее применение для вулканизации силиконового каучука нашли органические перекиси, используемые при повышенных температурах. Если тип и количество применяемой перекиси влияет на свойства вулканизатов, то повышенная температура вулканизации определяет технологию и конструкцию необходимого для этого оборудования. Этот тип вулканизации силиконового каучука называется вулканизацией при повышенной температуре (ВВТ).

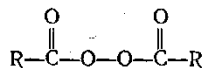
3.1. ВУЛКАНИЗАЦИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (BVT)

Для вулканизации диметилсилоксанового каучука Райт и Оливер применили перекись бензоила [1]. После введения более реакционноспособных винильных групп применяются другие активные перекиси, причем некоторые из них эффективны при вулканизации диметилсилоксановых каучуков [2, 3].

Классификация органических перекисей проводится по их химическому составу, поскольку она учитывает общее поведение перекисей при повышенных температурах, кинетику вулканизации и способ смешения, который оказывает влияние на свойства вулканизаторов.

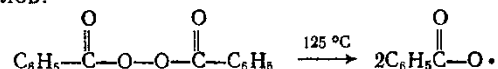
3.1.1. Перекисные вулканизующие агенты

Диацилперекиси и диарилперекиси. К этой группе относятся перекиси формулы

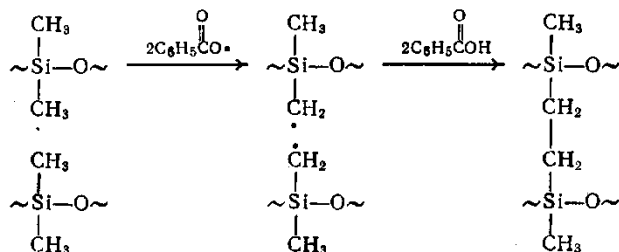


где R — ароматический или разветвленный алифатический радикал, например перекись дибензоила, перекись бис(2,4-дихлорбензоила) или перекись бис(*n*-хлорбензоила). Для вулканизации силиконового каучука непригодны нестабильные перекиси. При названии соединений приставка ди- или бис- обычно опускается, эти сокращенные названия перешли в техническую литературу.

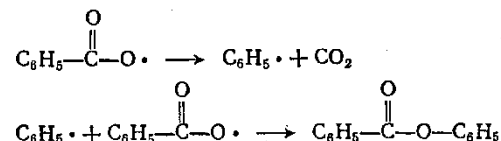
Механизм сшивания соединениями такого типа можно показать на примере применения перекиси бензоила, которая при нагревании разлагается с образованием двух групп доноров радикалов:



При вулканизации диметилсилоксанового каучука эти свободные радикалы атакуют метильные группы цепи и отщепляют от них один атом водорода с образованием свободного радикала на полимерной цепи:



Если два таких радикала расположены достаточно близко, то в результате реакции между ними образуется поперечная связь. Каждая разложившаяся молекула перекиси образует одну поперечную связь. Для получения плотности сетки, необходимой для достижения оптимальных свойств, теоретически было бы нужно незначительное количество перекиси. Практически же требуется ее 10-кратное количество ввиду того, что образовавшиеся бензольные радикалы вступают в побочные реакции, неэффективные для вулканизации:



Эффективность сшивания падает или полностью исчезает в присутствии кислорода воздуха, поэтому вулканизацию следует проводить в закрытом прессе или в безвоздушном пространстве. Как ингибиторы действуют и органические примеси в смеси, например остатки органических эластомеров, масел, растворителей, серы или сажи.

Влияют на вулканизацию и некоторые группы, связанные с силоксановой цепью, если они применяются в больших концентрациях, например фенильные, цианоалкильные и винильные.

Обычно указанные типы перекисей выделяют при вулканизации кислые продукты, которые при повышенных температурах действуют как катализаторы деструкции силиконового каучука, снижают термостабильность, увеличивают остаточную деформацию вулканизаторов.

Перекиси оказывают сильное окисляющее действие на органические группы, обрамляющие силоксановую цепь, при этом образуются кислые реакционноспособные группы, вызывающие необходимость в довулканизации. Эти группы являются причиной обменных реакций при использовании силиконовой резины при повышенных температурах, когда происходит деформация сетки.

Наиболее распространенными перекисями этого типа являются перекись бензоила и перекись 2,4-дихлорбензоила.

Эти соединения отличаются относительной стабильностью в смесях силиконовых каучуков, природа которых является умеренно кислой по отношению к наполнителям. При длительном хранении смеси перекиси имеют склонность к выцветанию на поверхности. Они разлагаются уже при низких температурах, что приводит к меньшей безопасности при обработке смеси.

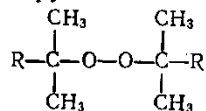
Вулканизация перекисями проводится при 110–125°C.

Широко применяется перекись 2,4-дихлорбензоила, которая легко вулканизирует силиконовые смеси на воздухе, в силу того что продукты разложения — 2,4-дихлорбензойная кислота и 2,4-дихлорбензол, — содержащие достаточное количество

атомов хлора, при температурах вулканизации малолетучи и не вызывают пористости вулканизатов, что характерно для перекиси бензоила. Это позволяет проводить вулканизацию силиконовых смесей непрерывным способом в токе горячего воздуха.

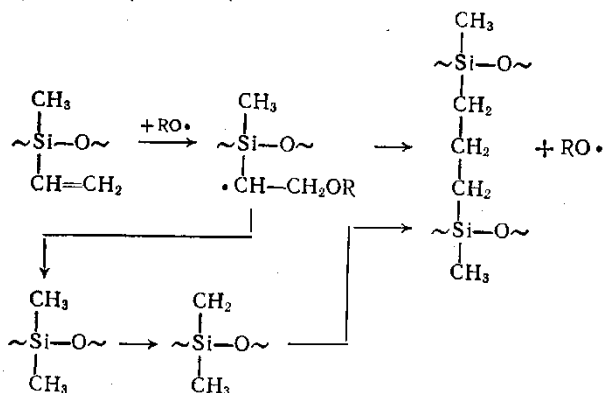
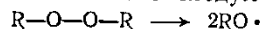
Ввиду малой энергии активации радикалов эти перекиси непригодны для вулканизации силиконового каучука в присутствии сажи.

Диалкилперекиси и диарилперекиси. Наиболее стабильными перекисями являются те, у которых перекисные группы связаны с третичными углеродными атомами:



где R — алкил, например в перекиси ди-*трет*-бутила или 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексане, либо алкарилы, как в перекиси дикумила.

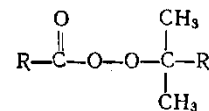
Эти соединения особенно хорошо зарекомендовали себя при вулканизации метилвинилсилоксановых каучуков, которая протекает согласно следующему предполагаемому механизму:



Свободный радикал реагирует преимущественно с винильной группой с образованием свободного радикала у альфа-водорода винильной группы, так как электроны двойной связи больше смещаются к углероду, находящемуся ближе к положительно заряженному кремнию в силоксановой цепи. Поперечная связь образуется по схеме, описанной на стр. 27, с регенерацией свободного радикала. В результате переноса радикалов из одной молекулы перекиси вместо предполагавшихся двух поперечных связей образуется в несколько раз больше, поэтому практически концентрация перекиси ниже, чем указано в Приложении 2.

Перекись ди-*трет*-бутила и перекись дикумила эффективны только для каучуков, содержащих винильные группы, в то время как 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексан, взятый в 2—3-кратной концентрации, вулканизует и метильные полимеры. Обычно они разлагаются при 140—180°C. Как правило, их вводят в смесь перед обработкой, поскольку они чувствительны к кислотности смеси и при хранении разлагаются. Влияние кислорода на ход вулканизации несколько меньше, чем у арилперекиси; в определенных условиях без давления лучше вулканизует перекись дикумила. Эти перекиси применяются для вулканизации смесей, содержащих нейтральные сажи.

Алкилацилперекиси или алкилароилперекиси. Среди этих типов перекисей следует назвать *трет*-бутилпербензоат, *трет*-бутилпероксиацетат или *трет*-бутилпероксиоктоат, которые можно представить обычной формулой:



Как правило, перекиси этого типа применяются в особых случаях, где требуется главным образом растворимость перекисей в смесях, например при производстве пенорезин либо в очень прозрачных вулканизатах.

Из остальных типов перекисей изучались пероксисилоксаны [5—7] и пероксикарбаты [6], например *трет*-бутилпероксиизопропилкарбонат, который в комбинации с перекисью 2,4-дихлорбензоила улучшает термостабильность вулканизатов.

Подобно тому как присутствие в органических каучуках активатора, например окиси цинка, улучшает эффективность вулканизующих агентов и повышает равновесный модуль, так и добавка триаллилфосфата или триаллилцианурата усиливает эффективность перекисей в силиконовых каучуках и действует как регулятор сетки [8].

3.1.2. Довулканизация

При вулканизации образуется целый ряд продуктов, например бензойная кислота, бензальдегид, двуокись углерода, формальдегид, вода и т. д., которые нужно удалить из вулканизата вместе с низкомолекулярными летучими продуктами, каковыми являются непрореагировавшие мономеры. С этой целью проводится вторая стадия вулканизации — нагревание вулканизата при повышенных температурах в таких условиях, чтобы удаление летучих компонентов, особенно из толстоценных изделий, проходило без нарушения структуры. При протекании этого процесса не только удаляются летучие, но

и в присутствии кислорода стабилизируется образовавшаяся каучуковая сетка, в которой происходит окисление метиленовых поперечных связей и образование более стабильных кислородных мостиков. В этой связи такая ступень вулканизации получила название довулканизации. Она проводится практически для всех силиконовых изделий с целью придания им оптимальных свойств.

3.1.3. Вулканизационные характеристики органических перекисей

Перекись 2,4-дихлорбензоила (ПДХБ) благодаря своей универсальности является наиболее распространенным вулканизующим агентом, так как пригодна для вулканизации в прессе и для непрерывной вулканизации без давления. Ввиду низкой температуры разложения смеси опасны при обработке. Перекись 2,4-дихлорбензоила непригодна для вулканизации тонкостенных или, наоборот, толстостенных изделий, а также для непрерывной вулканизации изделий с использованием пара. Получаемые при этом вулканизаты имеют средние физико-механические показатели. Изделия требуют тщательной довулканизации [9].

Перекись бензоила (ПБ) была первым вулканизующим агентом, примененным для вулканизации метилсилоксанового каучука; она пригодна также для всех других типов силиконового каучука (табл. 5).

Таблица 5 Вулканизация при применении органических перекисей

Вулканизующий агент	Температура разложения, °С			
	за 1 мин	за 10 мин	за 1 ч	за 10 ч
Перекись 2,4-дихлорбензоила	112	88	72	54
Перекись бензоила	133	108	96	72
трет-Бутилпероксibenзоат	166	141	123	105
Перекись дикумила	171	151	135	117
Перекись ди-трет-бутила	193	168	148	126

Перекись бензоила применяется для вулканизации тонкостенных штампованных изделий, например для вулканизации текстиля, пропитанного силиконовой дисперсией, в установках непрерывного действия. Она используется для вулканизации смесей паром, в том числе в паровых вулканизационных установках непрерывного действия.

В отличие от остальных перекисей, ПБ существенно улучшает остаточную деформацию вулканизатов. После вулканизации перекисью бензоила требуется тщательная довулканизация.

Перекись ди-трет-бутила (ДТБП) является избирательным вулканизующим агентом для каучуков с винильными группами; пригодна для вулканизации саженаполненных смесей и получения толстостенных изделий. Вулканизаты обладают лучшей прочностью при разрыве и большим относительным удлинением, а также малым остаточным удлинением. Для удаления летучих компонентов не требуется длительной довулканизации. Так, формованное изделие толщиной 12 мм при применении ПДХБ нужно нагревать 4 ч при 150 °С, 16 ч при 200 °С и 24 ч при 250 °С, а при применении ДТБП достаточно довулканизации в течение 4 ч при 150 °С и 24 ч при 250 °С. ДТБП летуча, поэтому комбинируется с наполнителями или молекулярными ситами [10].

2,5-Диметил-2,5-ди (трет-бутилперокси) гексан (ДМДТБ-Г) применяется так же, как и ДТБП. Он менее летуч и более стабилен [11].

Перекись дикумила (ПД) — избирательный вулканизующий агент, используемый для соединений, содержащих винильные звенья. Пригодна для сажевых смесей. ПД нелетуча, хорошо зарекомендовала себя для вулканизации толстостенных изделий и получения адгезионных смесей для металлов. Вулканизаты имеют весьма высокую теплостойкость в закрытом объеме [12].

трет-Бутилперокси бензоат (ТБПБ) пригоден для всех типов смесей, особенно для прессованной пенорезины [13].

3.1.4. Концентрация вулканизующих агентов

Дозировка отдельных типов перекиси зависит от ее летучести, типа силиконового каучука, структурирующего агента и способа обработки.

Вулканизующие агенты различным образом растворяют в силиконовом каучуке, некоторые кристаллические агенты тонко диспергируют в силиконовом масле в целях безопасности, чтобы перекись можно было достаточно хорошо измельчать до размеров частиц менее 5 мкм.

На концентрацию вулканизующих агентов влияют тип наполнителей и их концентрация (рис. 3, 4*).

3.1.5. Условия вулканизации

Важнейшим физическим параметром, характеризующим поведение органических перекисей при повышенных температурах, является период их полураспада (рис. 5). Активность наиболее распространенных перекисей находится в линейной зависимости от величины энергии активации: перекиси с большей активностью при одинаковой температуре обладают

* По современным представлениям остаточная деформация, как правило, уменьшается с увеличением концентрации перекиси.

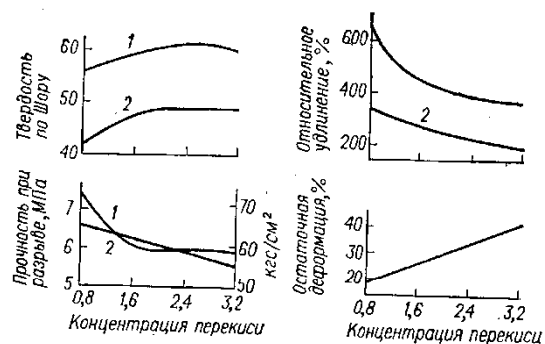


Рис. 3. Влияние концентрации перекиси 2,4-дихлорбензоила (в ч.) на свойства вулканизатов для разных типов наполнителей:
1 — высокоусиливающий; 2 — малоусиливающий.

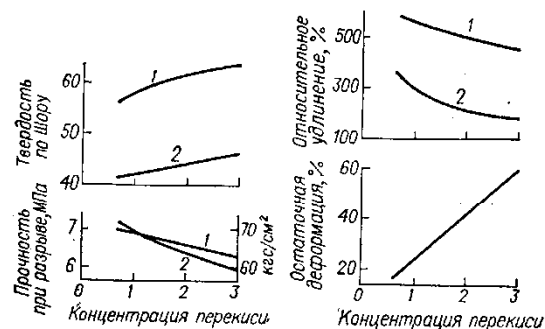


Рис. 4. Влияние концентрации перекиси бензоила (в ч.) на свойства вулканизатов для разных типов наполнителей:
1 — высокоусиливающий; 2 — малоусиливающий.

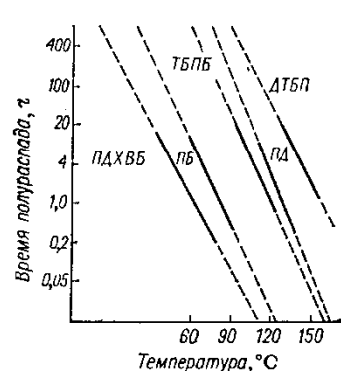


Рис. 5. Время полураспада органических перекисей при различных температурах.

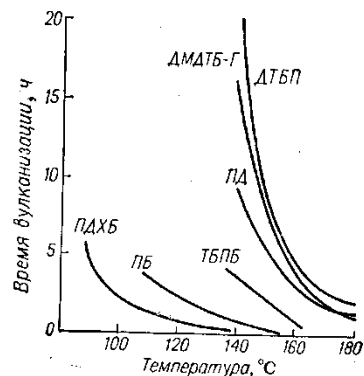


Рис. 6. Время вулканизации с помощью различных перекисей.

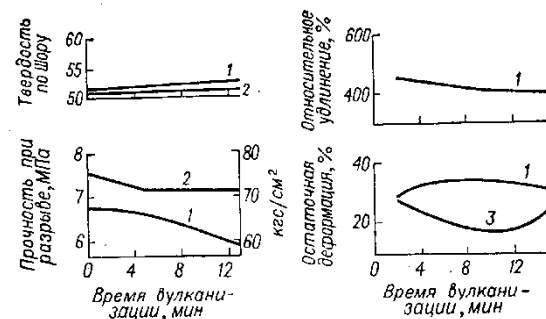


Рис. 7. Влияние времени вулканизации на свойства резин при использовании перекиси 2,4-дихлорбензоила:
1 — 1,4 ч; 2 — 0,8 ч; 3 — 1,8 ч.

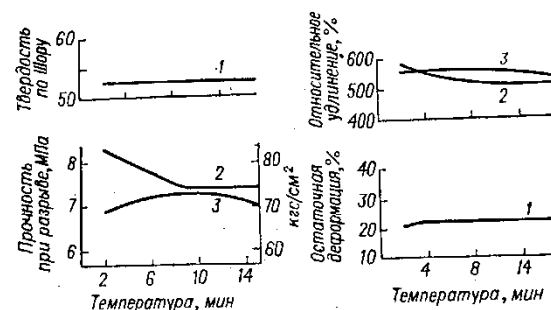


Рис. 8. Влияние времени вулканизации на свойства резин при применении перекиси *трет*-бутила:
1 — 5 и 10 ч; 2 — 10 ч; 3 — 5 ч.

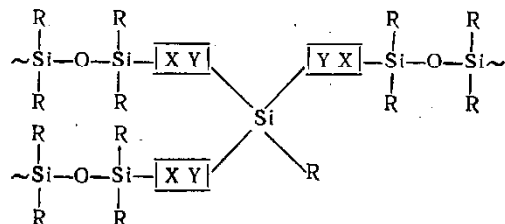
большой сшивающей способностью, чем перекиси с меньшей активностью, распад которых протекает в более широком интервале, т. е. постепенно во всем объеме.

Вулканизационные характеристики, полученные на приборе Муни, выражаются временем, необходимым для повышения пластичности на 5 ед. по Муни выше минимума, скоростью подвулканизации (соотношением между пластичностью, повышенной на 30 ед., и временем, необходимым для ее повышения от 5 до 35 ед.). Они позволяют классифицировать наиболее часто применяемые перекиси по температурам их разложения в смеси и по эффективности образующихся радикалов (рис. 6).

Результаты этих исследований позволяют рассчитать для каждой температуры время, в течение которого смесь можно нагревать при этой температуре без опасности подвулканизации (рис. 7, 8) [14].

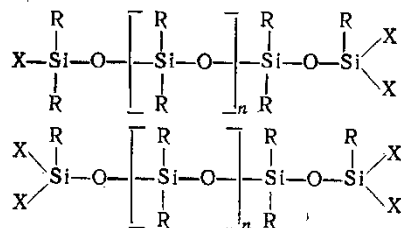
3.2. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ (ВНТ)

Обычно вулканизация однокомпонентных смесей проводится двумя способами. В первом случае силоксановые полимеры, имеющие на обоих концах гидроксильные либо другие функциональные группы, вулканизируются сшивающими агентами с функциональностью более трех:



где X и Y могут быть группы $\sim\text{OH}$, $\sim\text{OR}$, $\sim\text{NH}_2$, $\sim\text{NHR}$, $\sim\text{O}-\text{CO}-\text{R}$.

Во втором случае сшивающие агенты не применяются; полимеры самовулканизируются благодаря содержанию в их цепях более трех функциональных групп, которые при взаимодействии образуют трехмерную каучуковую сетку:

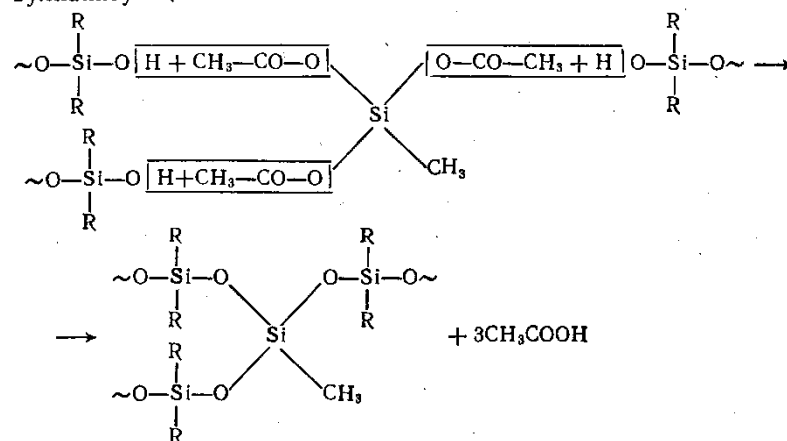


где X могут быть группы $\sim\text{O}-\text{CO}-\text{R}$, $\sim\text{OR}$, $\sim\text{NHR}$ и т. д.

Описанные выше реакции вулканизации протекают в присутствии катализаторов кислот или основной природы таким образом, что функциональные группы гидролизуются под действием воды, главным образом влаги воздуха, в результате чего выделяются кислоты или основания; следствием такого самокатализа является конденсация полимеров между собой или со сшивающими агентами. Если реакция вулканизации имеет цепной характер, то скорость вулканизации определяется главным образом процессами диффузии в образующихся вулканизатах.

В однокомпонентных смесях, производимых фирмой «Рон Пуленк» [15] в промышленном масштабе, применяются вулканизирующие системы, состоящие из полисилоксанов с концевыми гид-

роксильными группами и метилтриацетоксисилана в качестве вулканизирующего агента:

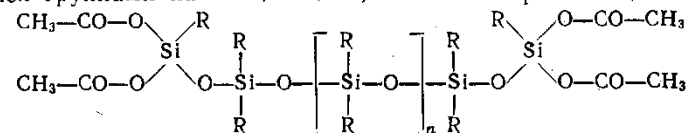


Метилтриацетоксисилан растворим в полимере; было найдено, что эта смесь довольно стабильна в сухой среде. Вулканизация протекает только при воздействии влаги воздуха. При этом прежде всего происходит гидролиз ацетатных групп и конденсация молекул с помощью сшивающих агентов, содержащих три функциональные группы, в результате чего возрастает молекулярная масса и в дальнейшем последовательно образуются линейные или разветвленные структуры, а на последней фазе образуется гель.

Выделяющаяся уксусная кислота, имеющая характерный запах, улетучивается из системы. Диффузия уксусной кислоты к поверхности смеси и влаги воздуха внутрь нее значительно влияет на ход вулканизации, которая начинается быстро на поверхности и постепенно замедляется по мере продвижения вглубь.

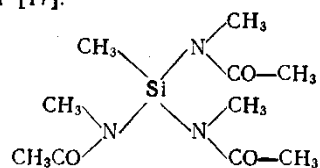
Описанный метод вулканизации метилтриацетоксисиланом, концентрация которого колеблется от 3 до 5 ч. на 100 ч. смеси, применяется при приготовлении однокомпонентных смесей ВНТ, используемых для конструкционных, адгезионных и других типов замазок.

Другая система самовулканизирующейся смеси содержит многофункциональные полисилоксаны [16] с быстро гидролизующимися группами на концах цепи, главным образом ацетатными:



Некоторые фирмы-производители, например «Вакер», выпустили на рынок продукты, в которых сшивающим агентом являются соединения с гидролизующейся связью $-\text{Si}-\text{N}-$.

главным образом *N*-силилзамещенные амиды карбоновых кислот [17]:



При гидролизе выделяются токсичные амины со специфическим запахом.

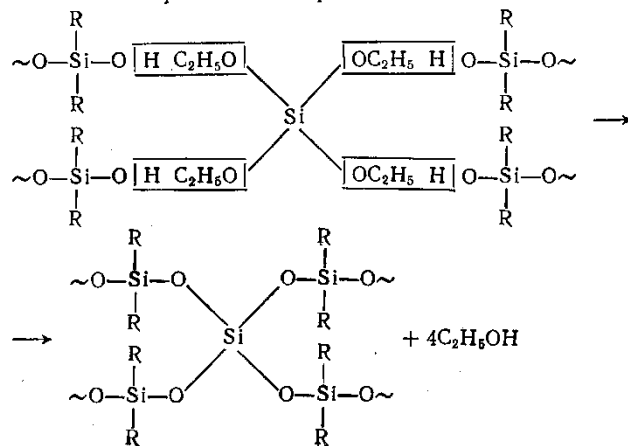
Нейтральная вулканизирующая система применяется в производстве силастосила фирмы «Мидлэнд Силиконз», где используются гидролизующиеся связи —Si—O—N=C— [18].

3.3. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ [ВНТ]

В первых сообщениях о силиконовом каучуке, вулканизованном при нормальной температуре, описан радикальный механизм вулканизации с помощью окислительно-восстановительной системы, состоящей из органической перекиси и соединений аммония, например перекиси бензоила и углекислого аммония. Однако эта система не получила дальнейшего развития из-за трудностей обработки полимеров [20].

В промышленном масштабе стал применяться конденсационный способ вулканизации диметилсилоксановых жидких полимеров с концевыми гидроксильными группами, основанный на их реакции с кремнийорганическими или другими металлоорганическими соединениями, содержащими более трех функциональных групп [20—23].

Механизм вулканизации с помощью алкил- или арилсиликатов и их полимеров можно представить схемой:



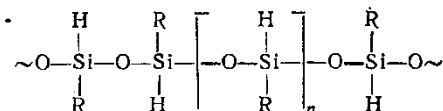
Реакция вулканизации протекает очень медленно, поэтому она требует ускорения соответствующими катализаторами кислотного или щелочного характера. Таковыми являются соли металлов или металлоорганических соединений Sn, Pb, Ti, Cr, Zn и т. п. [24].

Описаны алифатические амины, нафтенаты Pb, Co, Zn, соединения типа Pb(OCOR)_2 , где R — алкил, содержащий более 8 атомов углерода [25], соединения типа R'Sn(OCOR'')_2 , где R' — алкил, содержащий 1—4 атома углерода, или фенил, а R'' — алкил с 1—17 атомами углерода и т. д. Соединения последнего из приведенных типов нашли наиболее широкое применение. На их каталитическую активность влияет строение алкильного и ацильного радикалов. К этой группе соединений относится самый популярный катализатор дибутиловодоляуринат [26].

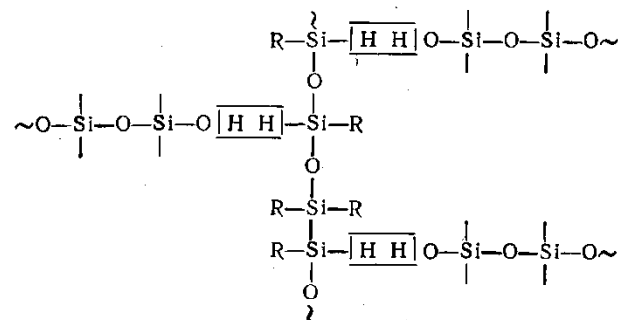
Обычно катализаторы вводятся в количестве от 0,01 до 2 ч. на 100 ч. каучука.

В качестве сшивающих агентов применяются, как правило, полиалкоксисиланы, алкильные радикалы которых содержат менее 6 атомов углерода. Особенно широко применяется так называемый этилсиликат 40, который отличается стабильностью, доступностью и относительно низкой стоимостью. По составу он соответствует декаэтокситетрасилоксану.

Другой метод вулканизации полисилоксанов при нормальной температуре заключается в проведении реакции гидроксильных групп полимера с полиметилгидридсилоксанами, которые являются соединениями типа:



где R — алкил, обычно CH_3 . Атомы водорода имеют гидридный характер, следовательно, реакция вулканизации протекает как конденсация гидроксильных групп полимера с водородом сшивающего агента, как показано на схеме:



Полиметилгидридсилоксаны являются весьма эффективными сшивающими агентами. Реакция требует присутствия катализаторов, и, как в случае двухкомпонентных смесей, вулканизация достигается мало распространенным методом — реакцией полимера с полимером [27—29].

Помимо способов вулканизации, смеси различаются по времени обрабатываемости, т. е. времени, по истечении которого текучие смеси после смешивания отдельных компонентов становятся нетекучими. Это время можно регулировать в основном концентрацией катализаторов, поскольку концентрация сшивающих агентов не оказывает существенного влияния.

Активность катализатора зависит от его структуры. Наиболее часто применяется катализатор $R_2Sn(OCOR'')_2$, активность которого падает с увеличением числа атомов углерода в алкиле или с повышением разветвленности (табл. 6).

Таблица 6

Влияние состава сшивающего агента и катализатора на время обрабатываемости

Сшивающий агент : катализатор=3:1.

Сшивающий агент (3 ч./100 ч. каучука)	Катализатор (1 ч./100 ч. каучука)	Время обрабатываемости, мин
Этилсиликат 40	Дибутиловодилауринат	22
	Дибутиловодикапронат	11
Бутилсиликат 40	Диизобутиловодикапронат	142
2-Метоксиэтилсиликат 40	Дибутиловодилауринат	92
Тетрагидрофурфурилсиликат 40	То же	1,5
	»	2,5

На скорость вулканизации влияет также реакционная способность групп сшивающего агента, причем бутилсиликат реагирует медленнее, чем этилсиликат; с другой стороны, группы, обладающие большей полярностью, например алкоксиалкилсилилаты, реагируют за несколько минут.

Наиболее часто применяются смеси этилсиликата 40 и дибутиловодилаурината; так, при вулканизации лукопрена катализатором С-21 время обрабатываемости при 20°C (в мин) изменяется следующим образом:

Катализатор С-21, ч./100 ч. смеси	Лукопрен N 1522	Лукопрен N 1725
1	~ 180	~ 180
2	60	40—60
3	30—45	25—40
4	20—30	15—25
5	10—20	10—20

ЛИТЕРАТУРА

1. Wright G., Oliver C. S. USP 2448565 (7. 9. 1948).
2. Johansson O. K. USP 2762827 (1953).
3. Bueche A. M. J. Polymer Sci. 1955, 15, 105; Rubb. Chem. Technol., 28, 865 1955.
4. Alliger G., Sjothun I. J. Vulcanisation of Elastomers, London, 1964.
5. Bluestein B. A. USP 2970982 (16. 9. 1957).
6. Kniege W., Farbenfabriken Bayer. Неопубликованные данные, 1962.
7. Plueddemann E. P. USP 2963501 (6. 4. 1959).
8. Bartl H., Peter J., Bayer O. DAS 1136104 (2. 6. 1960).
9. Johnson D. H., McLonghlin J. R., Tobolsky A. V. J. Phys. Chem., 58, 1073 1954.
10. Bailey M. L., Black W. T., Dunham M. L. NSR pat. 1012069 (1954).
11. General Electric Co. Bobear W. J. USP 2859202 (10. 4. 1957).
12. Dunham M. L. DAS 1125172 (1956).
13. Chipman A. D., Konkle G. M., Harper J. R. Rubb. World, 1956, 134, 720.
14. Schütz M. Неопубликованная работа, 1962.
15. Rhône-Poulenc. FP 1188495 (12. 7. 1957).
16. Bruner L. B. Belg. pat. 577012 (24. 3. 1958).
17. Golitz D., Damm K., Müller R., Noll W. Belg. pat. 569254 (6. 2. 1964).
18. Sweet E. Belg. pat. 614394 (27. 2. 1961).
19. Wormuth W. J. USP 2596085 (1952).
20. Hyde J. F. USP 2571039 (12. 4. 1950).
21. Johansson O. K. NSR pat. 949604 (3. 12. 1952).
22. Kauppi T. A. USP 2588393 (27. 3. 1950).
23. Polmanteer K. E. USP 2927907 (18. 2. 1954).
24. Захарова М. З., Барановская М. Б., Берлин А. А. Пат. СССР 110922, 1957; Бюлл. изобр., 1958, № 2, с. 68.
25. Nudelman Z. N., Novikov A. S. Kaučuk i resina, 5, 17 (1960).
26. Nitzsche S., Wick M. Kunststoffe, 47, 431 (1957).
27. Midland Silicones Ltd. BP 804199 (22. 12. 1955).
28. Nitzsche S., Wick M. DAS 1058245 (29. 9. 1955).
29. Youngs D. C. USP 2723966 (1955).

4.1. ОБРАБОТКА СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ
ГОРЯЧЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ (BVT)

Силиконовые резиновые смеси, подвергающиеся дальнейшей обработке, выпускаются в основном двух типов: непластицирующиеся и пластицирующиеся.

Непластицирующиеся смеси перед обработкой не требуют пластицирования. Они выпускаются в виде пластин, шнуров, ремней или гранул — в зависимости от их дальнейшей обработки прессованием или шприцеванием. Поскольку в настоящее время пока нет смесей, которые сохраняли бы свое пластическое состояние неограниченное время, то необходимость их обработки зависит от времени хранения.

В случае появления дефектов при обработке смесь следует дополнительно пластицировать. Непластицированные смеси выпускаются комплектно с вулканизующими агентами и пужной окраски в зависимости от способа обработки. Так, наряду с гранулированными выпускаются и окрашенные гранулированные смеси, которые в соответствии с соотношением компонентов дают при обработке в экструдере с длинным шнеком изделия желаемой окраски.

Пластицирующиеся смеси перед дальнейшей обработкой следует пластицировать на вальцах и затем проводить дальнейшую обработку в зависимости от типа смеси. Они выпускаются как в комплекте с вулканизующими агентами, так и в виде смесей, к которым в соответствии с рецептурой добавляются необходимые количества вулканизующих агентов, предварительно окрашенные смеси и другие необходимые при обработке добавки, например порообразователи, адгезивы и т. п.

4.1.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

4.1.1.1. Пластицирование

Пластицирование, как и другие операции, проводится на вальцах, размеры которых соответствуют производственной мощности. При использовании вальцев, обычно применяемых в резиновой промышленности, необходимо выполнять следующие рекомендации.

1. Для пластикация или введения наполнителей и добавок лучше применять вальцы с различной фрикцией 1:1,2—1:1,4.

Меньшая фрикция недостаточна: пластикация или гомогенизация длится слишком долго.

2. Вальцы необходимо охлаждать холодной водой так, чтобы температура смеси в процессе вальцевания не превышала 40°C. Скорость нагревания растет с увеличением загрузки и размеров валков. Температура 50—55°C при применении перекиси 2,4-дихлорбензоила способствует ее частичному разложению, что исключает возможность подвулканизации смеси в присутствии кислорода воздуха; однако этот процесс небезопасен. Эффективность перекиси падает вплоть до прекращения вулканизации. Нагревание вальцев можно допустить при введении перекиси дикумила, которая при 50—60°C хорошо диспергируется в смеси и не разлагается.

3. Силиконовые резиновые смеси в отличие от органических всегда в процессе пластикации переходят на валок, вращающийся с большей скоростью. Поэтому на вальцах следует установить необходимый зазор, а смесь подавать на более быстро вращающийся валок. Скорость вращения должна составлять 23—45 м/мин, что зависит от размера валков: большие валки могут иметь окружную скорость 45 м/мин, если обеспечено их эффективное охлаждение. Вальцы в производственном помещении лучше всего установить так, чтобы их было удобно обслуживать с обеих сторон.

В начале процесса пластикации смесь обычно прилипает к заднему валку, вращающемуся с меньшей скоростью; смесь нужно подрезать либо при ее выпадении положить снова между валками. Только после частичной пластикации смесь переходит на валок, вращающийся с большей скоростью.

4. Некоторые смеси являются жесткими, имеют большую прочность, поэтому при подрезании и в процессе их гомогенизации с ними можно обращаться как с обычными смесями из органических каучуков. Однако некоторые типы смесей после пластикации настолько пластичны, что их после подрезания невозможно снять с вальцев. В этом случае целесообразно поместить вдоль вращающегося валка срезающий нож, лучше всего полиамидный. Рекомендуется снабдить оба валка боковыми щитами также из полиамида, поскольку таким путем достигается их большая близость к валкам, причем, учитывая самосмазывающие свойства полиамида, можно не опасаться образования стружки, как это бывает при применении металлических боковых щитков; кроме того, смесь не загрязняется. Для подрезания особенно хорошо зарекомендовал себя полиамидный скребок, поскольку он более безопасен, чем стальные ножи.

5. При работе с силиконовыми смесями следует поддерживать чистоту и оберегать смесь от контакта с органическими смазками. Подшипники валков должны быть снабжены масленками такого типа, которые позволяли бы производить смазку и при работе валков. Боковые щитки должны быть смонтированы таким образом, чтобы смесь не попадала под них, что

позволит избежать соприкосновения со смазкой и значительно упростит очистку валков перед обработкой других смесей. Эти меры важны также при введении в смесь вулканизирующих агентов в виде паст, которые имеют склонность распределяться по краям валков, где они при соприкосновении с органическими продуктами дезактивируются, и вследствие этого ухудшается вулканизация.

6. Под валками помещается ванна для сбора проваливающегося материала (проваливание характерно для начала процесса пластикации, когда еще не достигнут нужный обхват валков). Ванна должна быть либо изготовлена из нержавеющей стали, либо выложена пластмассой, например полиэтиленовой или полихлорвиниловой пленкой.

Приготовление резиновых смесей на вальцах состоит из следующих операций:

а) пластикация смеси с последующим введением вулканизирующих агентов и специальных добавок;

б) смешение двух или нескольких типов смесей с тем, чтобы конечная смесь обладала нужными свойствами, например определенной обрабатываемостью, твердостью или стойкостью к набуханию;

в) наполнение смеси регенератором из силиконовой резины.

Наполнители не вводят непосредственно перед применением силиконовых резиновых смесей, так как для достижения воспроизводимых свойств необходимо выдержать смеси какое-то время, в течение которого происходит взаимодействие полимера с наполнителем, после чего смесь снова требует пластикации. Это необходимо учитывать при приготовлении резиновых смесей.

Методика пластицирования. Пластицирование проводится с целью перевода силиконовой резиновой смеси в пластичное состояние, чтобы при ее дальнейшей обработке она обладала достаточной текучестью. Тем самым нарушается тиксотропия резиновых смесей, в результате чего они лучше воспринимают вулканизирующие агенты, пигменты и другие добавки.

Поведение смеси на вальцах зависит от ее типа: непластицированная смесь или смесь низкой твердости (40—50 по Шору) охватывает валок уже при первом прохождении. Более твердые жесткие смеси нужно сначала обрабатывать повторным пропуском через вальцы, причем первоначальный зазор выбирается в соответствии с толщиной образующейся шкурки, а затем постепенно сокращается до 5—6 мм. Для определенного типа вальцев следует подбирать соответствующее количество каучука из расчета на количество, равное половине массы смеси из органических каучуков. Величина загрузки при ширине валков 600 мм составляет 5—6 кг, при 1500 мм — 30 кг, а при 2000 мм — 50 кг.

Материал, проваливающийся между валками, собирают в чистую ванну и загружают снова между валками; при этом нужно следить за тем, чтобы в ванне не было остатков и чтобы, таким образом, весь материал пластицировался сразу. Никогда не следует добавлять эти остатки жесткого материала к частично смягченной смеси, которая уже охватила валок, иначе смесь будет неомогенной.

Вязкость мягкой смеси уже значительно меньше и недостаточна для пластикации жестких включений. Впоследствии при прессовании или шприцевании такая неомогенная смесь образует неровную поверхность, поскольку жесткие части имеют иное сопротивление деформации и худшую текучесть при шприцевании. Эту неомогенность можно устранить только обработкой смеси при малом зазоре валков и одновременном уменьшении количества смеси на вальцах.

Некоторые типы жестких смесей охватывают валки лишь после неоднократного прохождения между ними, когда материал размягчится. Быстрее всего он пластицируется при оптимальном зазоре. После того как продукт станет пластичнее, снова устанавливается зазор 5—6 мм.

Смеси сначала охватывают задний валок, вращающийся с меньшей скоростью, и постепенно, на определенной стадии процесса пластикации, всегда переходят на валок, вращающийся быстрее. В зазоре между валками скапливается перемешиваемая резиновая смесь. При больших загрузках или слишком малом зазоре между валками смесь перемешивается плохо, в результате чего образуются мертвые зоны, где пластикация не проходит. Весь процесс пластикации длится 5—10 мин; грубая гомогенизация достигается за несколько десятков секунд.

В целях гомогенизации смеси при ее пластикации целесообразно пользоваться методом крестообразной подрезки. Метод заключается в том, что попеременно с каждой стороны валка скребком срезается слой в половину валка и перекладывается на другую сторону валка. Если провести эту процедуру несколько раз подряд, то в результате перемешивания материала образуется гомогенная смесь. Этот способ гомогенизации особенно пригоден при введении вулканизирующих паст и красителей. При вальцевании необходимо следить за тем, чтобы в смесь не попадал воздух. Зазор при подрезании должен быть таким, чтобы при срезании пласта резиновой смеси и ее обратном введении образовалось небольшое утолщение, которое полностью исчезает, как только вся смесь снова развернется во всю ширину валка.

Время пластикации для каждого типа смеси различно. Лучше всего проводить пластикацию до равновесного состояния, когда удастся добиться воспроизводимых свойств, что удобно для последующей обработки. Иногда получается смесь лучше стандартной, но это не оказывает положительного влияния на свойства вулканизатов. Смесь, обрабатываемая в дальнейшем

некоторыми специальными методами, пластицируется до определенного состояния, т. е. до появления соответствующих свойств, что, однако, нетипично для серийного производства. Рекомендуется вести пластикацию до равновесного состояния, и поскольку процесс затвердевания обратим, то лучше оставить смесь на хранение на определенное время, после чего обрабатывать на вальцах.

Время, в течение которого смеси еще можно обработать после пластикации, устанавливается опытным путем для каждого типа смеси. Плохая текучесть проявляется при экструзии и прессовании изделий, при этом образуется шероховатая поверхность, а уплотняющие элементы не обеспечивают герметичности, особенно у краев.

Конец пластикации определяется по гладкому срезу на смеси, причем поверхность смеси обычно ровная, а поверхность утолщенной части между вальками при пластикации постепенно становится гладкой, равномерно распределяясь по всему валку.

Измерения пластичности обычными методами, принятыми в резиновой промышленности, требуют больших затрат времени, поэтому был разработан простой способ определения с помощью пенетromетра [1], позволяющий путем непрерывного измерения точно установить время, необходимое для равновесной пластикации.

При введении вулканизующих агентов, пигментов, порообразующих веществ, адгезионных добавок и т. д. смеси всегда предварительно пластицируют до определенного состояния, чтобы добиться хорошего распределения добавленных компонентов. Лучше всего вводить добавки по частям, подавая их на среднюю треть валька. Только после введения всего количества добавок проводится гомогенизация методом крестообразной подрезки. Если добавки, например вулканизующие пасты, подаются на края, то часть смеси вытесняется на края вальков «стрелками», откуда она с трудом соскабливается и снова возвращается в смесь.

При срезании смеси с добавками на ее поверхности могут остаться следы паст или других ингредиентов, которые впоследствии способствуют пористости материала вследствие излишней концентрации добавок в одном месте.

На некоторых участках изготавливаемых изделий при их вулканизации наблюдается неоднородность свойств.

Приготовление двух и более смесей. Для достижения специфических свойств можно комбинировать две смеси и более. Можно улучшить механические свойства путем комбинирования низкокачественной смеси с другой, обладающей лучшими механическими свойствами, при этом нужно учитывать их совместимость. Это дает возможность получать требуемые свойства как аддитивную функцию комбинированной смеси. Наиболее часто такая технология применяется при приготовлении смесей высокой твердости или с высокой стойкостью к действию растворителей

4.1.1.2. Приготовление смесей различной твердости

С целью получения определенной твердости чаще всего смешивают несколько составов. Силиконовые смеси, как правило, различаются по этому показателю. Комбинированием двух типов, взятых в соответствующем соотношении, можно приготовить смесь любой твердости, средней между значениями твердости исходных компонентов.

Количества, необходимые для комбинирования смесей, определяются простым расчетом при условии, что для достижения нужной твердости применяли одну и ту же вулканизующую систему и одинаковые условия обработки. Например, требуется 50 кг резиновой смеси твердостью 65 по Шору, причем исходные смеси имеют твердость 52 и 78 по Шору. Даже если твердость смесей, определенная оператором, равна 50—80 соответственно, то все равно оба значения лежат в пределах допустимых отклонений. При комбинировании смесей лучше учитывать реальные значения, полученные после вулканизации усредненного образца.

Расчет проводится следующим образом:

Количество смеси, ч.	
низкой твердости	$78 - 65 = 13$
более высокой твердости	$65 - 52 = 13$

Итого 26

Если общее количество нужной смеси составляет 50 кг, то для этого требуется смеси (в кг):

$$\text{низкой твердости} \dots \dots \dots \frac{13}{26} \cdot 50 = 25$$

$$\text{более высокой твердости} \dots \dots \dots \frac{13}{26} \cdot 50 = 25$$

Итого 50

При слишком больших расхождениях в плотности следует провести пересчет на объемные части.

4.1.1.3. Приготовление смесей, стойких к действию растворителей

С появлением фторсиликонового каучука, отличающегося стойкостью к действию органических растворителей, появилась возможность комбинирования его с обычными типами каучуков с целью получения смеси, обладающей стойкостью к определенным растворителям. Помимо выигрыша в свойствах такие смеси весьма экономичны, поскольку один фторсиликоновый каучук в 3—5 раз дороже. Если условия эксплуатации требуют несколько лучшей стойкости к растворителям, чем

у стандартного силиконового каучука, то комбинированием можно добиться необходимого соответствия свойств получаемого изделия производственным требованиям.

Фторсиликоновый каучук не является универсальным, т. е. стойким к действию всех растворителей; он стоек к некоторым из них, особенно к ароматическим углеводородам. Полярные же растворители, например ацетон, некоторые кетоны и эфиры вызывают набухание и способствуют размягчению фторсиликоновой резины больше, чем стандартной силиконовой резины. Комбинированием этих каучуков можно добиться стойкости к действию и масел и ацетона (см. табл. 2, 3).

Отдельные типы смесей различаются по обрабатываемости, поэтому при их перемешивании следует придерживаться определенного порядка работы, обеспечивающего получение однородной смеси.

1. Каждую смесь пластицируют отдельно, причем сначала обрабатывают более мягкую. После окончания обработки ее снимают с вальцов в виде шкурки; остатки тщательно удаляют.

2. Пока пластицируют другую, более жесткую смесь, часть мягкой смеси разрезают на небольшие полоски.

3. После окончания пластикации второй смеси полоски первой подают на вальцы крест-накрест с одной стороны на другую так, чтобы добиться хорошей взаимной гомогенизации. При этом время от времени нужно увеличивать зазор между вальками и поддерживать определенную величину захвата вальков по ширине.

4. После приготовления смеси ее несколько раз срезают перекрестно, а затем и полностью, и снова пропускают через вальцы. Образующуюся шкурку сматывают в рулоны и снова пропускают между обоими вальками. Такую операцию можно повторять несколько раз до образования однородной смеси.

4.1.1.4. Приготовление окрашенных резиновых смесей

Под влиянием светлых наполнителей, применяемых в составе силиконовых резиновых смесей, последние могут иметь окраску от прозрачной до белой, что позволяет придавать им любые оттенки. Исключение составляют токопроводящие смеси, в которых в качестве наполнителей применяют сажу.

Наиболее целесообразно вводить пигменты в смесь в виде окрашенных маточных смесей, которые выпускаются фирмами, производящими силиконовый каучук резиновые смеси. Конечно, при этом нужно выбирать такие пигменты, которые не ухудшали бы условий обработки и применения силиконового каучука.

Пигменты должны обладать следующими свойствами: не влиять на процессы вулканизации; без изменений выдерживать длительное воздействие высокой температуры; не оказывать

влияния на старение силиконовых резин при высоких температурах; их красящая способность должна быть такова, чтобы обеспечить хорошее окрашивание даже небольшими количествами пигмента; тем самым предупреждается его влияние на механические и электрические свойства изделия.

В резиновых смесях целесообразно применять титановые или цинковые белила, красящая способность которых недостаточна. Большинство вырабатываемых белых смесей легко окрашивается пигментами, взятыми в небольших количествах.

Указанным требованиям соответствуют прежде всего неорганические пигменты, получаемые при обжиге. Это окислы металлов, чаще всего железа, титана, хрома, кадмия, кобальта, никеля и т. д. Некоторые окислы зарекомендовали себя как термостабилизаторы силиконовой резины, способствующие улучшению остаточной деформации и стойкости к старению. Окислы железа придают смесям окраску от ярко-красной до красно-коричневой, титановые белила — белую. Эти пигменты даже в повышенных концентрациях не ухудшают электрических свойств смеси. Кроме того, окись цинка и цирконат бария применяются в белых смесях для улучшения их стойкости к старению.

Помимо неорганических пигментов после тщательного изучения можно применять также органические пигменты.

Применение маточной смеси позволяет добиться более быстрого распределения пигментов в резиновых смесях, более точной дозировки, лучшего диспергирования, воспроизводимости цветовых оттенков и лучших экономических результатов, так как добавка маточной смеси обеспечивает быстрое и равномерное окрашивание однородной смеси.

Приготовление окрашенных маточных смесей. Пигменты вводят в смеси силиконового каучука в виде концентрированных маточных смесей. Большинство пигментов инертны, что позволяет приготавливать относительно концентрированные маточные смеси, содержащие обычно около 50% пигментов.

Наилучшим связующим материалом для пигментов является тот тип силиконового каучука, из которого приготавливаются резиновые смеси. Универсальным типом является метилвинил-силоксановый каучук.

Исследованные пигменты применялись для приготовления маточных смесей. В отличие от стандартных, они содержали разную концентрацию пигментов различной красящей способности. Концентрацию пигментов изменяли таким образом, чтобы она обеспечивала одинаковую степень окрашивания. Более высокая концентрация создавала в обычных белых смесях определенный цветовой тон. Тип пигмента, фирма-производитель, состав маточной смеси и дозировка для прозрачных и окрашенных смесей приведены в табл. 7.

Каждый производитель предъявляет свои требования к окрашиванию силиконовых резин. Значения, приведенные в табл. 7,

Таблица 7 Содержание пигмента для окрашенных маточных смесей

Пигмент	Фирма-производитель	Содержание * пигмента в маточной смеси, ч.
Оксид титана А-DM	Бритиш Титан Продуктс	50
Кадмий оранжевый 2000	Маркварт	50
Кадмий оранжевый чистый 2002	»	50
Кобальт голубой 5002	»	50
Кобальт зеленый 6001	»	50
Кадмий красный 3004	»	30
Красная НВ	Моравские химические за- воды	10
Красная В	Хёхст	20
Оранжевая G	»	20
Красная хромовая BR	Циба	20
Желтая хромовая 3G	»	30
Черная АВ	БАСФ	20

* 2 ч. для кроющего окрашивания; 0,1 ч. для прозрачного окрашивания.

были получены при производстве электроизоляционных труб и кабелей, где чаще всего применяется окрашивание в разные цвета для различения проводов. Нужный оттенок определяется на нескольких образцах, лучше всего на двухмиллиметровых пластинках.

Указанное количество маточного раствора, необходимое для приготовления прозрачной смеси, определялось следующим образом: при заметном окрашивании смеси ее прозрачность должна быть такова, чтобы через пластинку толщиной 2 мм можно было прочесть печатные буквы газетного текста. При более высокой концентрации пластинка становилась непрозрачной. В белых стандартных смесях такая концентрация обеспечивала удовлетворительное окрашивание [2].

4.1.1.5. Наполнение смеси силиконовым регенератом

При производстве прессованных пластин или определенных видов уплотнений можно наполнять силиконовые резиновые смеси силиконовым регенератом. Эти смеси непригодны для обработки на экструзионных устройствах или на вальцах, так как получаемое изделие имеет при этом неровную поверхность.

Добавка 10% регенерата оказывает незначительное влияние на механические свойства вулканизата. Однако дальнейшая его добавка приводит к некоторым изменениям: прочность при разрыве и относительное удлинение снижаются; у прессованных

изделий уменьшается усадка; остаточная деформация у обычных типов силиконовых каучуков уменьшается, а у фторсиликоновых увеличивается.

Ниже приведен состав резиновых смесей и показано влияние регенерата на физико-механические свойства резин:

Состав смеси, ч./100 ч. каучука

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Силастик 50	100	75	50	—	—	—	—	—
Регенерат с твердостью по Шору 50	0	25	50	—	—	—	—	—
Силастик LS-53 (фтор- силиконовый каучук) . .	—	—	—	100	90	80	70	50
Регенерат смеси LS-53 . .	—	—	—	—	10	20	30	50

Свойства резин

	Довулканизация 24 ч при 250 °С				Довулканизация 24 ч при 150 °С			
Твердость по Шору . . .	54	51	45	58	58	58	58	55
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²)	7,2 (72)	5,8 (58)	5,0 (50)	6,6 (67)	6,9 (69)	6,5 (65)	5,6 (56)	6,1 (61)
Относительное удлинение, %	350	280	270	188	180	170	140	160
Остаточная деформация (22 ч при 150 °С), % . .	26	20	17	24	26	27	29	32

При добавлении регенерата к смесям с вулканизующими агентами следует учитывать, что регенерат не содержит вулканизующего агента. В отличие от органических регенератов, которые считаются 50%-ными каучуками (т. е. содержащими 50% вулканизующего агента), силиконовый регенерат считается 100%-ным каучуком, и вулканизующие агенты добавляются в таком количестве, как если бы это был чистый силиконовый каучук.

В случае метилвинильной резиновой смеси необходимо учитывать, что в процессе вулканизации реагируют все имеющиеся винильные группы и поэтому регенерат не содержит их. В связи с этим не следует комбинировать регенерат со смесями, в которых в качестве вулканизующих агентов применяются перекиси избирательного типа, например перекись дикумила или перекись трет-бутила.

После введения регенерата в смесь нужно добавить вулканизующие агенты в концентрации, отвечающей добавленному количеству.

Обработка резиновых смесей, содержащих регенерат. В случае, если существенное изменение свойств силиконовой смеси (в основном, твердости) в результате добавки регенерата нежелательно, то последний должен иметь тот же состав, что и смесь, и, главное, тот же наполнитель. Наиболее подходящим является регенерат той же твердости, что относится ко всем типам каучуков, включая фторсиликоновый. Это связано с тем,

что смесь и регенерат имеют после пластикации приблизительно одинаковую пластичность и хорошо перемешиваются. Порядок смешения следующий.

1. Сначала пластицируется регенерат и целиком снимается с вальцев в виде шкурки.

2. Для дальнейшей пластикации регенерат пропускают через вальцы с минимальным зазором между валками; обработка длится до тех пор, пока не будет пропущен весь регенерат.

3. После снятия регенерата пластицируется сама резиновая смесь, в которую добавляют регенерат; затем шкурку снимают с вальцев, откладывают в сторону и нарезают на мелкие части. Если регенерат долго хранился, то его снова подают на вальцы и пластицируют до тех пор, пока он не перейдет на рабочий валок. К регенерату по частям добавляют нарезанную смесь, все перемешивается между валками, после чего проводят крестообразную подрезку.

4. Когда весь регенерат будет введен в смесь, добавляют соответствующее количество вулканизующих агентов; наконец, смесь снимают в виде рулона, поворачивают на 90° и снова вкладывают между валками. Через несколько оборотов образуется шкурка, толщина которой удобна для дальнейшей обработки.

Использование сырых отходов производства. При прессовании сложных изделий, а также при некоторых других методах переработки часть смеси, которая еще не успела завулканизоваться или перешла в результате нагревания на воздухе в полувулканизованное состояние, уходит в отходы. Как и регенерат, эти смеси могут использоваться в менее ответственных областях применения, например в качестве добавки к стандартным смесям.

Силиконовые отходы следует очистить от органических загрязнителей, тканей и остатков упаковочного материала. Отходы нужно гомогенизировать в больших количествах так, чтобы после определения пригодности было целесообразно их использование. Кроме того, нужно определить возможное количество введенных отходов и вулканизующего агента.

При гомогенизации на вальцах отходы смешиваются при большом зазоре, чтобы захватить возможно большее их количество. Смесь срезается в виде полос, из которых каждая еще раз отдельно пропускается через вальцы при уменьшенном зазоре, при этом обрабатываются и полувулканизованные продукты.

Наконец, гомогенизированные отходы опять соединяются на вальцах при большом зазоре и срезаются в виде шкурки, удобной для взвешивания.

Использование «выпрессовок», образовавшихся при вулканизации. При вулканизации в формах, особенно изделий малых размеров, образуются «выпрессовки», которые удаляются в процессе дальнейшей обработки и собираются для регенерации.

Регенерацию проводят обычно заводы, выпускающие резиновые изделия.

При пластикации и перемешивании смеси на вальцах и в процессе работы со смесями необходимо следить за чистотой оборудования и вспомогательных приспособлений, например ножей или скребков. Смеси в виде шкурок, полос или рулонов нужно транспортировать в чистых неприлипающих упаковках; лучше всего для этой цели зарекомендовали себя полиэтиленовые пленки или бумага.

4.1.2. Прессование

В производстве технических резин применяются три основных способа прессования: 1) прессование под давлением в системе форма — матрица в многоярусном прессе; 2) литье под давлением в шнекопоршневых устройствах; 3) экструзия в формы.

Все эти методы характеризуются следующим: чтобы пластичная смесь смогла принять необходимую форму, нужно соответствующее давление, а для сохранения этой формы нужна вулканизация. С этой целью смесь соответствующим образом нагревают. Методы различаются между собой лишь способом заполнения формы резиновой смесью, температурой и временем цикла прессования, необходимым для вулканизации.

4.1.2.1. Прессование под давлением

Прессование под давлением в многоярусных прессах является классическим способом производства технической резины. В формы, состоящие из двух или более частей, в зависимости от сложности формуемого изделия (чаще всего они состоят из фасонного блока и матрицы), помещают заранее приготовленное и взвешенное количество резиновой смеси; давление создается после закрытия формы. Смесь заполняет полость, а избыток материала выдавливается через заусеничные пазы. Температуру пресса регулируют так, чтобы все части формы нагревались равномерно, в результате чего происходит вулканизация.

Для прессования применяются главным образом полуавтоматические прессы с фасонными деталями, позволяющими делать много оттисков: при открывании пресса они выдвигаются и раскрываются, как книга. Направляющие штыри делаются умеренно конусообразными, что упрощает процесс прессования. Задняя часть формы входит в гильзы другой части, чем обеспечивается герметичное закрывание формы.

При конструировании форм нужно учитывать усадку смеси как после вулканизации в прессе, так и после довулканизации при повышенных температурах. Значение коэффициента

линейной усадки всегда приводится в технической документации на каждый тип силиконовой резиновой смеси и лежит в пределах 1,4—5%. Его величину у обработанных смесей лучше всего экспериментально проверить, поскольку она изменяется в зависимости от величины наполнения, типа применяемой перекиси, температуры вальцевания и т. п.

При использовании сложных форм с различной толщиной стенок изделий наблюдается неодинаковая усадка в разных направлениях. В таком случае лучше проверить свойства смеси прессованием в форме, аналогичной имеющейся на производстве, с применением той же силиконовой смеси, перекиси и температуры вулканизации. Полученные величины усадки в различных направлениях используются при проектировании новых форм.

Учитывая низкую структурную прочность вулканизатов, при отливке сложных форм лучше применять фасонные блоки с большим числом разъемных деталей.

Штампованные изделия рекомендуется конструировать без острых краев, закругленными, причем рабочие поверхности в фасонном блоке целесообразно покрыть хромом, чтобы при удалении изделия в этих местах не появились дефекты.

Все формы для прессования силиконовых смесей следует изготавливать из закаленной стали с хорошо отполированными плоскостями. В случаях, когда штампованные изделия должны обладать гладкой поверхностью или когда они с трудом извлекаются из формы, рекомендуется применять хромированные формы.

Заполнение форм нужно проводить так, чтобы в полости не оставался воздух, что частично достигается за счет конструкции форм.

При конструировании многооттисковых пресс-форм нужно учитывать, что число полостей пропорционально времени распределения загрузки. При уменьшении величины формованного изделия необходимо снизить температуру вулканизации и соответственно увеличить ее длительность, в результате чего несколько уменьшится эффективность многооттисковой формы.

Приготовление смеси. После приготовления резиновой смеси ей придается определенная форма и объем, соответствующие форме изделия и конструкции формы. При малосерийном производстве подготовку смеси можно вести вручную нарезанием ее на полоски и их взвешиванием, причем массу следует определять экспериментально во избежание брака при прессовании и излишних расходов на выпрессовку при чрезмерных дозировках.

При многосерийном производстве из смеси выдавливаются профили в виде четырехгранного шнура, который при одновременном припудривании тальком наматывается на диски и укладывается на жесткую подложку. Величина профиля зависит от массы загрузки. Отдельные партии приготавливаются из

шнура, разрезаемого на части автоматическим режущим устройством высокой производительности.

При прессовании колец больших размеров и других профилей применяется круглый шнур несколько большего диаметра, чем изделие. На определенной длине его отрезают и соединяют лучше всего косым разрезом. Для уплотнений из колец меньшего диаметра заготовки нарезают из предварительно экструдированного шланга соответствующей толщины.

Хромированные и хорошо отполированные формы не требуют смазки, но через определенное число циклов прессования их следует чистить. Для этой цели используют 1—3%-ные растворы алкилсульфонатов в воде или изопропиловом спирте, 3—5%-ные растворы мыл в воде или водные дисперсии талька. Эти агенты не мешают сцеплению адгезивных силиконовых смесей с металлами. В этом случае следует применять тонкий слой смазки, например фторуглеродной, или дисперсии. Для разбавления разделительных агентов необходима дистиллированная вода, поскольку обычная вода содержит много неорганических солей и к тому же хлорирована. Разделительные агенты должны употребляться в небольшом количестве; однократного нанесения должно хватать на 5—10 циклов прессования, иначе на стенках формы образуются твердые налеты.

В полуавтоматических прессах используются хромированные многоотливочные формы, поскольку обмазывание форм удлинит бы цикл прессования. Применение соответствующих форм заготовок позволяет автоматизировать процесс заполнения формы (все ее полости заполняются одновременно) и применять повышенные температуры; в результате сокращается время вулканизации.

Вулканизация в прессе. После загрузки формы резиновой смесью проводится запрессовка, при которой заполняется полость формы и выдавливаются излишки.

Величина давления в прессе должна быть такова, чтобы форма полностью закрывалась, в связи с чем такое давление

Таблица 8 Зависимость времени вулканизации от типа перекиси и толщины изделия

Вулканизирующий агент	Температура прессования, °C	Время вулканизации (в мин) при толщине изделия				
		1,5 мм	3,0 мм	6,0 мм	9,0 мм	12 мм
Перекись 2,4-дихлорбензоила	115	5	8	10	12	15
Перекись бензоила	125	5	8	10	12	15
Перекись ди(трет-бутила) . .	170	10	12	15	18	20
Перекись дикумила или трет-бутилпербензоат	150	10	12	15	18	20
2,5-Диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан	170	10	12	15	18	20

называется запирающим. Скорость закрывания формы оказывает влияние на скорость течения смеси.

Возможно попадание воздуха в полость формы, причем воздушные пузырьки могут находиться в резиновой смеси. Воздух из формы удаляется сразу же после запрессовки обратным давлением. Удаление воздуха нужно проводить несколько раз, в зависимости от сложности изделия.

После запрессовки под давлением и при нагревании в отсутствие воздуха протекает вулканизация. Условия вулканизации, т. е. температура и время, зависят от выбранной вулканизирующей системы, теплопередачи в форме и резиновой смеси, а также от размеров изделий (табл. 8).

4.1.2.2. Вулканизирующие системы

При прессовании под давлением применяются оба основных типа перекиси; перекиси избирательного действия можно использовать для смесей, содержащих винильные группы.

Для прессования тонкостенных изделий находят применение: перекись бензоила; перекись 2,4-дихлорбензоила; перекись ди-трет-бутила; для прессования толстостенных изделий: перекись ди-трет-бутила или 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан, перекись дикумила, перекись 2,4-дихлорбензоила; для прессования смесей, содержащих сажу: перекись дикумила, перекись ди-трет-бутила, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан; для прессования смесей с малой остаточной деформацией ди(трет-бутил)перокси- или 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан.

Если прессование проводится при температуре слишком низкой для выбранного типа перекиси, то при вулканизации ее испарение происходит раньше распада. Испарение имеет место, если резиновая смесь хранится при повышенной температуре вблизи прессов или перед прессованием долгое время находится в контакте с горячей формой. В этом случае наблюдается два явления: либо перекись начнет разлагаться и произойдет подвулканизация, либо часть перекиси вытечет и изделия окажутся недовулканизованными. Во избежание этого следует тщательно выбирать условия прессования, например, охлаждать форму каждый раз после вулканизации. Однако эта мера иногда неэкономична, поэтому лучше повысить концентрацию перекиси, учесть скорость испарения и вводить ее в количестве, достаточном для вулканизации. В качестве максимального предела рекомендуется количество вдвое большее, чем приведено в табл. 9.

При определении необходимой концентрации лучше всего руководствоваться результатами, рассчитанными на основании соотношения между дозировкой перекиси и механическими свойствами вулканизатов. Из сказанного выше вытекает общий вывод: повышенная концентрация перекиси не обеспечивает при низкой температуре вулканизации удовлетворительных механических свойств.

Таблица 9

Дозировка перекисей для разных типов резиновых смесей

Тип полимера	Твердость по Шору	Содержание перекиси, ч./100 ч. каучука				
		перекись 2,4-дихлорбензоила (50%-ная)	перекись бензоила (50%-ная)	перекись ди-трет-бутила (15%-ная)	2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)-гексан (50%-ный)	перекись дикумила (95%-ная)
Диметилсилоксановый	30	3,2	3,0	—	—	—
	50	2,0	1,8	—	—	—
	60	1,7	1,5	—	—	—
Диметилсилоксановый, содержащий метилвинилсилоксановые звенья	40—50	1,2—1,3	0,9—1,0	4	0,6—0,8	0,6—0,8
	60	1,1	0,9	4	0,55—0,6	0,5—0,6
	70	1,0	0,8	4	0,5—0,55	0,5—0,55
	80	0,9	0,7	4	0,45—0,5	0,45—0,5
Метилфенил-силоксановый	50	2,3	2,1	—	—	—
	60	3,8	3,5	—	—	—
	70	4,0	3,8	—	—	—
Метилфенилвинилсилоксановый	40	1,0	0,8	4	0,6	0,6
	50	1,0	0,8	4	0,6	0,6
	60	1,1	0,9	4	0,7	0,7
	70	1,2	0,9	4	0,7	0,7
	80	1,3	1,0	4	0,8	0,8
Фенилвинилсилоксановый	50	1,4	1,5	5	0,7	0,7
	60	1,3	1,3	4	0,7	0,7

4.1.2.3. Прессование при избыточном давлении

При этом способе прессования смесь отливается под давлением из камеры избыточного давления через один или несколько каналов в нагретую одно- или многоотливочную форму. Камера избыточного давления с поршнем сконструирована как часть формы. Прессование протекает в многоярусном прессе. Сначала давление подается на поршень и тем самым на резиновую смесь; перед попаданием смеси в распределительные каналы форма закрывается, после чего смесь поступает под давлением в полости формы.

Прессование при избыточном давлении с успехом применяется в производстве изделий сложной формы, у которых при других типах прессования наблюдается недопрессовка и попадание воздуха. Этот метод является наиболее экономичным при нанесении резины на металлические изделия, например на проволочную арматуру, а также при изготовлении прочих изделий.

Прессование при избыточном давлении вносит значительные преимущества в технологию и устраняет некоторые недостатки прессования под давлением.

1. В современных типах форм, применяемых для прессования при избыточном давлении, камера с поршнем конструируется отдельно от формы, к которой она крепится с помощью цапф и позиционных отметок только на время прессования, а после наполнения формы тотчас же отнимается. Тем самым предупреждается вулканизация смеси в камере. Таким образом был устранен один из недостатков прессования при избыточном давлении, ведущий к образованию большого количества вулканизированных отходов, которые требовалось удалять из камеры несколько раз в процессе работы. Взвешивания загрузки смеси не требуется, ее форма не играет большой роли.

2. Образуется небольшое количество отходов во входных и распределительных каналах, которые сконструированы так, что проходят через плоский разъем формы, что облегчает их чистку.

3. Можно легко переходить на другой ассортимент, особенно при применении форм со сменными вкладышами. Один тип формы позволяет прессовать различные изделия примерно одинаковой величины.

4. Сокращается время вулканизации.

5. Отпадает или сокращается до минимума конечная обработка изделия в зависимости от точности конструкции формы и степени ее износа.

Условия для прессования при избыточном давлении лучше всего определять экспериментально, но можно также использовать данные о температуре и времени, указанные в табл. 10.

При конструировании форм необходимо учитывать, что площадь поверхности поршня должна быть больше площади полостей в форме, иначе после подачи давления на смесь форма открывается.

Составы смесей, т. е. тип перекисей и их концентрация при прессовании при избыточном давлении, те же, что и при прессовании под давлением. При применении специальных прессов условия обработки приближаются к технологии литья под давлением, а потому температура и продолжительность прессования аналогичны. В зависимости от условий будут колебаться и значения усадки.

4.1.2.4. Наиболее часто встречающиеся дефекты при прессовании и их устранение

Неравномерная усадка изделий. При производстве изделий прессованием не так важен показатель усадки при вулканизации и последующей довулканизации, как важно добиться воспроизводимых показателей при применении той или иной технологии. Обычно коэффициенты линейной усадки силиконовых резиновых смесей колеблются в пределах 1,5—7%, что приводит к образованию изделий меньших размеров, чем величина полости формы. На эти показатели влияют состав смеси,

температура прессования, размеры и форма прессуемого изделия. Количество введенных наполнителей оказывает влияние на коэффициент теплового расширения силиконовой смеси. Во время второй стадии довулканизации удаляются низкомолекулярные фракции, главным образом исходные мономеры и продукты разложения. Поэтому для достижения низких значений усадки наиболее выгодно применять перекись с низкой температурой разложения.

Для обеспечения необходимых допусков нужно контролировать влияние на усадку различных факторов и выполнять определенные условия.

1. Применять смеси, рекомендуемые для соответствующих изделий.

2. Предварительную пластикацию проводить до достижения необходимой пластичности, особенно при использовании метода литья под давлением. Затем резиновую смесь вулканизуют в одинаковых условиях для получения изделий с воспроизводимыми свойствами.

3. При прессовании под давлением следует применять заготовки одинаковой массы и формы. Следует отметить, что полученные экструзией заготовки имеют более однородную усадку, чем полученные вручную из шкурок, снятых с вальцов.

4. Загрузка для прессования должна быть свежей, поскольку в результате хранения в зависимости от типа смеси в большей или меньшей степени изменяется сопротивление деформации. Ее жизнеспособность можно продлить охлаждением до 0—5°C в холодильнике, в результате чего снижается скорость затвердевания смеси.

5. При обработке следует избегать больших колебаний давления и температуры.

Преждевременная вулканизация при обработке. При прохождении смеси через каналы с недостаточной скоростью в процессе прессования происходит ее вулканизация, в результате чего значительно ухудшается текучесть. Возрастает сопротивление деформации, которая ведет к изменению формы изделия или к образованию шероховатой поверхности после изъятия из фасонного блока. Аналогичные явления наблюдаются при неравномерном нагревании формы, прессовании при чрезмерно высоких температурах, большом промежутке времени между началом и концом заполнения формы.

Иногда этому способствует и малый диаметр каналов, что замедляет процесс заполнения, причем в результате повышения трения на стенках увеличивается теплообразование.

Условия обработки должны быть таковы, чтобы полости формы заполнялись раньше, чем наступит вулканизация.

Преждевременную вулканизацию можно предупредить: равномерным нагреванием всех частей формы; выбором типа вулканизирующего агента, который позволял бы нагреть смесь без ее вулканизации до повышенной температуры так, чтобы она

при этом имела меньшую вязкость и лучшую текучесть; в случае невозможности изменить тип перекиси — снижением температуры вулканизации и соответственно увеличением цикла прессования; выбором такого давления при прессовании, чтобы форма заполнялась быстрее.

Выпрессовка. Часто при изготовлении изделий прессованием, главным образом прессованием под давлением, после выемки изделий из формы у толстых колец или шарообразных изделий наблюдаются дефекты. Повреждение изделия может быть вызвано износом краев формы, покоробленностью поверхности прилегания плоскостей разъема. Другой причиной является прессование при температуре, слишком высокой для применяемого вулканизующего агента.

Дефекты могут быть вызваны также внезапным падением давления в форме.

Для устранения дефектов изделие лучше вынимать при низкой температуре, не должно быть повреждений в плоскости разъема. Проводить вулканизацию следует при возможно более низкой температуре.

Воздух может попасть в форму двумя способами: либо он накапливается у стенок формы при растекании смеси и остается там после закрытия формы в виде воздушной подушки, либо попадает в форму из смеси, которая содержит воздушные пузырьки. Кислород воздуха дезактивирует перекиси, в результате чего под влиянием неравномерной усадки на поверхности изделия появляются пятна.

Перечисленные недостатки можно устранить следующими операциями: удалением воздуха из формы; большей дозировкой вулканизующего агента, что позволяет исключить влияние воздуха; выбором подходящего типа вулканизующего агента, разлагающегося при повышенных температурах и менее активного в отношении кислорода воздуха, тем самым уменьшается опасность преждевременной вулканизации; удалением воздуха из формы через воздушные каналы в местах, где возможно попадание воздуха; заменой прессования под давлением прессованием при избыточном давлении либо литьем под давлением (если это возможно).

4.1.2.5. Обработка прессованного изделия

У изделий, полученных методами прессования под давлением, при избыточном давлении или литьем под давлением, остаются заусенцы и неровности, которые следует устранить. Обычно это делается ножницами, ножом и т. д. Иногда для упрощения процесса применяются формы со специальными приспособлениями. Такие конструкции оправдали себя для изделий правильной формы, главным образом для колец.

У изделий, получаемых в формах при избыточном давлении или литьем под давлением, остаются лишь незначительные заусенцы, которые отрывают или отрезают.

Обычный способ удаления заусенцев — замораживание — для большинства силиконовых резин усложняется тем, что материал становится хрупким лишь при температурах ниже -120°C . Поэтому для замораживания применяется жидкий азот, который перекачивается осушенным газообразным азотом из сборника в термический изолированный барабан с изделиями.

Таким способом температура изделий понижается до -170°C , и при вращении неровности удаляются с поверхности отливок.

4.1.2.6. Ассортимент прессуемых изделий

Получаемые описанными способами прессования под давлением, при избыточном давлении и литьем под давлением резинотехнические изделия сокращенно называются «прессованными изделиями РТИ». Это прежде всего уплотнения, например кольца и кольцеобразные уплотнения разных профилей, пленки, пластины, слоистые изделия, в том числе комбинированные с текстилем, уплотнения в виде мембран и т. п. Изготавливаются изделия специального назначения, например детали кислородных масок, сифонов, соски, различного типа наконечники, предохранительные колпачки и т. д.

Изделия больших размеров, например транспортные ленты, прессуются и вулканизируются в барабанных прессах непрерывным или периодическим методом в многоярусных прессах больших размеров.

4.1.3. Формование литьем под давлением

Основной принцип технологии литья под давлением состоит в том, что смесь с большой скоростью впрыскивается поршнем в одноотливочную или многоотливочную нагретую форму. Этот метод очень экономичен; его преимущества можно сформулировать следующим образом:

1. Отпадает стадия приготовления из резиновой смеси сложных профилей, их припудривание тальком, а также ряд других операций, на что при прессовании под давлением затрачивается 30—50% производственного времени. Производство становится непрерывным.

2. Специально разработанные формы позволяют изготавливать изделия без заусенцев; если же таковые имеются, то они легко устраняются. Благодаря точной дозировке отходы минимальны, что дает значительную экономию, а это особенно важно в случае применения таких дорогих каучуков, как силиконовый.

3. Поскольку смесь впрыскивается в закрытую форму при высоких скоростях сдвига в пластичном состоянии, такие первичные дефекты, как недопрессовка, попадание воздуха и другие, обычные при прессовании под давлением, исключаются. Брак

снижается от 30—50%, что характерно для прессования под давлением, до 5% и менее.

4. Значительно сокращается цикл вулканизации (на 90%), в частности, для силиконовых резиновых смесей он составляет 40—80 с вместо 10 мин.

5. По сравнению с прессованием затраты физических усилий минимальны, процесс автоматизирован, обслуживается не- сколько установок одновременно.

Однако технология литья под давлением имеет и ряд недо- статков, которые следует учитывать при оценке эффективности:

1) стоимость прессов, работающих по методу литья под дав- лением, и технически более совершенных форм значительно выше;

2) уход за оборудованием более сложен, простои из-за ре- монта более длительны, чем при прессовании, — до 20—25% ра- бочего времени по сравнению с 3—5% при пользовании много- ярусными прессами;

3) расход электроэнергии в связи с высокими температу- рами вулканизации в 3 раза выше, чем при прессовании.

Формование изделий литьем под давлением состоит из сле- дующих основных операций: закрытие формы; подача смеси к главному каналу для впрыскивания; подача давления на смесь в камере шнековым поршнем и наполнение формы; после ее наполнения снятие впрыскивающего усилия; вулканизация смеси в форме; отведение впрыскивающего устройства назад, при этом камера наполняется для нового цикла; открывание формы и извлечение изделия. У многошнекового литьевого пресса необходим поворот установки либо передвижение агре- гата к следующей пресс-форме.

Приготовление смеси. Все смеси сначала рекомендуется пла- стичировать на вальцах для обеспечения хорошей текучести. Смесь вальцуется, как правило, на небольших вальцах и раз- резается на полосы в соответствии с размерами питающей камеры. Для предотвращения склеивания применяется легкое припудривание молотым кварцем, поскольку тальк при напол- нении камеры в процессе литья склеивался с резиновой смесью.

Вулканизирующие агенты. При литье под давлением можно применять все перекиси, ранее указанные для прессования под давлением.

Предпочтение, однако, отдается перекисям, разложение ко- торых начинается при повышенных температурах, в результате чего уменьшается возможность преждевременной вулканизации при впрыскивании смеси. Концентрацию перекисей и условия получения вулканизатов — температуру, время и давление впрыскивания — лучше всего определять для каждого типа смеси экспериментально.

Температура камеры впрыскивания. Для большинства сме- сей температура в камере должна быть комнатной. Нагревание до 80—90 °C не оказывает заметного влияния на процесс. Про-

должительность литья под давлением изменяется в зависимости от типа смеси и размеров изделия. Обычно оно длится от 30 до 90 с; детали малых и средних размеров вулканизируются за 40 с.

Температура вулканизации (в °C) определяется температу- рой формы и изменяется в зависимости от типа перекиси:

2,5-Диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан	200—230
Перекись дикумила	200—230
Перекись бензоила	150—160
Перекись 2,4-дихлордибензоила	140—150

Концентрация перекисей. При литье под давлением можно работать с перекисями в тех же концентрациях, что и при прес- совании под давлением, однако лучшие механические свойства достигаются при половинных концентрациях, особенно это ка- сается значений остаточной деформации.

Пластичность смеси. Пластичность смеси оказывает влияние на ее текучесть, что определяет величину давления при литье для заданного времени подачи смеси и уменьшает время впрыс- кивания при применении максимального давления. Чтобы из- бежать подвулканизации, нужно выдерживать время впрыски- вания в пределах 5—7 с; давление повышают с увеличением пластичности.

Давление впрыскивания. Большинство силиконовых резино- вых смесей имеет пластичность по Муни 20—30, что требует применения давления 4—7 МПа (40—70 кгс/см²) в зависимости от диаметра впрыскивающей трубки. В большинстве случаев оно составляет 5,5 МПа (55 кгс/см²).

Удаление воздуха из форм. При применении разъемных форм требуется быстрое удаление воздуха. Поскольку цикл прессова- ния очень короток, а температура относительно высока, эта операция должна длиться несколько секунд после впрыскива- ния смеси. Необходимое для этого снижение давления дости- гается автоматическим регулированием; получение большинства изделий, однако, не требует удаления воздуха.

Время впрыскивания. Зависит от размеров изделия, а при многоотливочном процессе — от объема всех полостей. Обычно оно составляет 5—10 с.

Как правило, применяются хромированные формы, чтобы получаемые изделия были гладкими и легко вынимались. Глад- кая поверхность впускных и распределительных каналов спо- собствует лучшему течению и сводит к минимуму вулканизацию на стенках. Для получения изделий, к которым предъявляются более низкие требования, используются стальные, хорошо отпо- лированные формы. Применение разделяющих агентов при на- личии новых форм необязательно, а для старых форм исполь- зуются те же средства, что и при прессовании под давлением.

Свойства изделий, полученных методом литья под давлением в присутствии различных перекисей и при разных температурах, приведены в табл. 10. Показатели для литья под давлением

Таблица 10

Свойства вулканизатов, полученных методами прессования под давлением и литья под давлением при различных концентрациях перекисей

Перекись	Соле- ржа- ние перекиси, %	Способ обработки	Время с	Темпе- ратура, °С	Твер- дость по Шору	Прочность при раз- рыве, МПа (кг/см ²)	Относительное удлине- ние, %	Остаточ- ная дефор- мация, %	Остаточ- ное удлине- ние, %	Линей- ная усадка, %
Перекись дику- мила, 95%-ная	0,3	Прессование Литье под дав- лением	10 мин 40 80 40	150	57	5,7 (57)	330	33,1	0	1,95
				205	58	5,3 (53)	280	29,2	2	2,50
				205	62	5,3 (53)	240	10,7	1	2,57
				232	62	4,8 (48)	200	8,5	1	2,48
	0,3	Прессование Литье под дав- лением	10 мин 40 80 40	150	62	6,5 (65)	200	7,3	0	2,49
				205	62	6,5 (65)	220	8,4	1	3,00
				205	63	6,2 (62)	180	6,5	1	3,10
				232	65	5,5 (55)	150	7,4	2	3,06
	0,55	Прессование Литье под дав- лением	10 мин 40 80 40	150	61	5,5 (55)	250	15,9	1	1,95
				205	63	5,5 (55)	220	13,4	1	2,49
				232	64	5,3 (53)	200	10,2	1	2,44
				150	64	6,3 (63)	200	7,9	1	2,50
Перекись 2,4-ди- хлорбензола 50%-ная	0,55	Прессование Литье под дав- лением	10 мин 40 80 40	205	65	6,8 (68)	180	8,3	1	3,05
				232	65	5,9 (59)	150	7,6	2	3,02
	1,1	Прессование Литье под дав- лением	5 мин 40	115	61	6,3 (63)	270	54,9	0,5	1,30
				150	65	6,7 (67)	300	47,9	1	1,50
	0,65	Прессование Литье под дав- лением	5 мин 40	115	62	6,7 (67)	200	16,7	0,5	1,92
				150	59	6,6 (66)	250	8,2	1	2,14
				150	59	6,6 (66)	250	8,2	1	2,14
				150	59	6,6 (66)	250	8,2	1	2,14

были получены при испытаниях шайб диаметром 140 мм и толщиной 2,5 мм.

При конструировании формы следует учитывать большую (на 8—20%) линейную усадку, чем при прессовании под давлением, что вызывает применение более высоких температур вулканизации.

4.1.4. Экструзия

Технология экструдирования силиконовых резиновых смесей аналогична технологии, принятой для смесей на основе органических каучуков, однако отличается тем, что смесь не подогревается ни в шнеке, ни в подающей форсунке и легко и быстро вулканизуется.

Описанная технология достаточно проста и эффективна. Экструдирование силиконовых смесей является подготовительной операцией перед прессованием под давлением. Экструдироваются шланги, из которых впоследствии вырезаются кружки для штампования круглых уплотнений, либо шнуры четырехгранного профиля, пропускаемые затем через режущие устройства. Кроме того, экструдированы бесконечные ремни, которые, будучи натянуты на круговой каркас, служат в качестве заготовок для шприц-машин.

Поскольку пластичность смеси при экструдировании не регулируется температурой, к технологическим свойствам силиконовых резин предъявляются большие требования; фирмы-производители гарантируют их свойства для каждого типа изделий отдельно.

4.1.4.1. Приготовление смеси

Смеси должны хорошо экструдироваться, т. е. легко захватываться шнеком в камере наполнения и при экструдировании давать гладкую поверхность.

Следует учитывать, что за мундштуком экструдера наблюдается увеличение объема.

Смесь имеет одинаковую пластичность перед экструдированием и после него, поэтому у мягких смесей появляется опасность деформации профилей под действием собственного веса или в процессе подготовительных операций. Поэтому сразу же после окончания экструзии рекомендуется провести вулканизацию.

Для обработки поставляются непластицированные смеси в виде ремней или шнуров, которые пригодны для подачи в шнек. Обрабатываемость таких смесей зависит от времени их хранения, поэтому перед каждой операцией ее нужно проверить с использованием экструзионного оборудования.

То же относится и к силиконовым резиновым смесям, выпускаемым в виде гранул. В основном используют белые гранулы,

а для окрашивания применяют окрашенные смеси, которые постепенно добавляют к основной смеси. Равномерное распределение гранул достигается в барабанном перемешивающем устройстве, с помощью планетарной мешалки или в смесительной машине. Шарик засыпают в шнек, где смесь гомогенизируется.

Большинство силиконовых резиновых смесей перед экструзией нужно пластицировать на вальцах, при этом смеси могут захватывать воздух. Этому можно воспрепятствовать использованием небольшой загрузки и уменьшением зазора между вальцами.

Иногда к смеси добавляют 3—5 ч. кремнеземного наполнителя — аэросила; тем самым достигается временное повышение жесткости смеси, которая лучше захватывается шнеком.

Для загрузки шнека практикуется использование «полосок», срезанных с вальцев сразу после пластикации. Нужно следить, чтобы снятые полоски оставались чистыми. Рекомендуется припудрить их тальком или кизельгуром и прикрыть. При хранении они отделяются друг от друга. Иногда полоски слепляют вручную или наматывают на запасной барабан.

4.1.4.2. Вулканизирующие системы

Большинство поставляемых смесей содержат перекиси. Для вулканизации в горячем воздухе при отсутствии давления пригоден единственный тип перекиси, а именно перекись 2,4-дихлорбензоила в количестве 1—1,2 ч. на 100 ч. каучука.

Иногда в специальных производствах требуется проведение двухступенчатой вулканизации, например при изготовлении рукавов и шлангов. В этом случае сначала проводится первая ступень вулканизации, чтобы шланги или рукава не деформировались при наматывании на стержень. Для этого достаточно небольшой концентрации перекиси 2,4-дихлорбензоила. Вторая стадия вулканизации стабилизирует форму изделий и проводится при повышенной температуре; для нее нужна перекись с более высокой температурой разложения, применяемые для этой цели перекиси можно комбинировать следующим образом (в ч.):

Перекись 2,4-дихлорбензоила	0,8	0,6
Перекись дикумила	0,4	—
Перекись ди-трет-бутила	—	0,3

4.1.4.3. Оборудование

Экструдер. Силиконовый каучук обрабатывается почти на всех типах экструзионного оборудования, используемого в резиновой промышленности. Машины, применяемые при обработке пластмасс, не имеют шнека соответствующего типа, что затрудняет его наполнение. Важными параметрами являются длина шнека и его конструкция.

Конструкция шнека. Для работы машины большое значение имеет форма шнека. Наиболее подходящим является шнек с нарезкой, которая сужается по направлению к концу. Длина шнека должна составлять 10—12 d (d — диаметр шнека). При применении шнека длиной 10 d смесь не перегревается в процессе экструдирования. Для обеспечения плавного наполнения и высокой производительности глубина резьбы должна быть достаточно большой. Степень сжатия, обусловленная подъемом шнека, должна составлять 500%. Наилучшей обработкой поверхности шнека является хромирование.

У полированных шнеков иногда истираются металлические детали; при обработке светлых смесей это становится заметным по темным пятнам на изделии. Если в шнеке используют полиамидные прокладки, которые действуют как самосмазывающиеся уплотнения, шнек не трется о стенки цилиндра.

Подающее устройство. Плавный ход экструдера обеспечивается лучше всего при подаче резиновой смеси через подающий вспомогательный бункер. Он должен быть расположен как можно ближе к камере наполнения, чтобы заготовки из резиновой смеси можно было легко втянуть в шнек без провисания материала, который имеет меньшую прочность в сыром виде, чем органические каучуки. Поэтому горизонтальное положение сборника является более выгодным, а его устройство более простым.

Подающий вал, например, для шнека диаметром 63 мм имеет следующие параметры: диаметр 101 мм, ширина 73 мм; поверхность его умеренно рифленая, окружная скорость на 50% выше, чем у шнека. Его ось параллельна оси шнека; зазор между валком и шнеком составляет 5 мм. На нижней стороне валка имеется шпатель для поддержания чистоты валка. Конструкция позволяет легко вынимать валок при чистке.

Экструзионные головки. Различаются в зависимости от того, проводится ли обычная экструзия или же проводится покрытие проводов или другого материала. Для нанесения покрытия применяются крестообразные головки. Головка экструзионной машины сконструирована так, чтобы облегчить применение добавочных узлов для выравнивания потока смеси и удаления механических загрязнений. Сразу же за шнеком расположено сито из нержавеющей стали с 60—120 отверстиями, по 1 см². Благодаря этому улучшается однородность смеси, устраняется тенденция к скручиванию смеси шнеком, выравниваются перепады давления, вызывающие неправильное дозирование смеси. Этот элемент необходим в производстве проводов или электроизоляционных трубок.

Сопла взаимозаменяемы и присоединяются с помощью резьбы. Их конструкция такова, что в центр экструдированного шланга можно продувать воздух, помогающий тонкостенным рукавам сохранять правильный профиль. Сопла имеют разный профиль: круглый, овальный либо неправильной формы. Он

может иметь и другую специальную функцию, например направлять смеси и регулировать давление на сопле. На конце головки сопла закрепляются резьбой или штыковым затвором таким образом, чтобы с помощью четырех винтов центрировать сопло.

При конструировании экструдеров необходимо соблюдать следующие правила:

1. Перед соплом не должно быть никакой «мертвой» зоны, где смесь находится в покое хотя бы некоторое время, вследствие чего она затвердевает. Отвердевшие куски способствуют появлению неровной поверхности. При нагревании смеси в форсунке также возникает опасность вулканизации, что подтверждается появлением дефектов. Поэтому перед соплом вкладываются скошенные вставки.

2. По выходе из сопла силиконовые резиновые смеси увеличиваются в объеме. Поэтому для данного размера нужно применять меньшее сопло, даже если увеличение объема за форсункой частично компенсируется усадкой после вулканизации.

3. Протекание смеси во всех частях сопла должно быть равномерным. Профильные отверстия в форсунке не должны иметь изнутри острых выступов, которые способствуют появлению неровной поверхности экструдированных изделий, особенно у узких или острых профилей. Изделия необходимой формы могут быть получены правильным подбором сопла.

Неравномерное течение возникает при неправильном конструировании поперечного сечения; в более узких местах смесь выходит из сопла медленнее, чем в более широких. Этот неравномерный поток можно отрегулировать применением более глубоких форсунок и непрерывной выборкой в узких местах сопла. Равномерного течения можно добиться также уменьшением потока в результате применения тормозящих перегородок либо головок соответствующей формы, которые распределяют смесь по сечению.

4. При изготовлении особенно сложных профилей целесообразно применять сопла в сочетании с перегородками. Иногда давление регулируется тем, что в определенных местах оно дросселируется, например, с помощью вентиля.

4.1.4.4. Экструдирование смеси

При экструдировании важнее всего сохранять постоянные условия обработки, чтобы изделия соответствовали задаваемым параметрам.

Наилучшая температура экструдирования 20—30°C. В этом интервале температур текучесть заметно не меняется; давление в шнеке не должно колебаться, чтобы не изменялись размеры экструдированного изделия за соплом.

Оптимальная температура, найденная для экструдирования какого-либо изделия, должна поддерживаться с точностью

±3°C. Для поддержания температуры используют охлаждение шнека, рубашки и головки экструдера водой. Особенно тщательно нужно следить за температурой головки, поскольку за ней обычно размещено оборудование для вулканизации; при вулканизации паром оно прямо соединяется с головкой телескопической трубкой. После окончания экструзии процесс охлаждения нужно приостановить, чтобы в шнеке или в кожухе не произошло конденсации водяного пара.

Обычно изделия после их выдавливания припудривают тальком и вулканизуют непрерывным методом. Прозрачные смеси припудривают аэросилом.

Непрерывная вулканизация может проводиться без давления в горячем воздухе и под давлением паром или в ваннах, заполненных некоторыми жидкостями, либо с помощью периодической вулканизации в паровых котлах или в туннельных печах.

4.1.4.5. Вулканизация изделий, полученных методом экструзии

Вулканизация в туннельных камерах горячим воздухом. Непрерывная вулканизация без давления в горячем воздухе является весьма распространенным способом вулканизации изделий. Она осуществляется в горизонтальной или вертикальной вулканизационной туннельной камере при 200—400°C.

Горизонтальное устройство применяется для подачи профилей через туннель на транспортной ленте из нержавеющей стали или сита, скорость движения которой можно постепенно изменять и приспосабливать к режиму вулканизации, в соответствии с которым выбирается длина туннеля.

Туннель может нагреваться с помощью электричества, кварцевых инфракрасных трубок, излучателей, а также циркуляцией горячего воздуха. Если туннель для вулканизации сконструирован так, что в нем происходит циркуляция горячего воздуха, скорость вулканизации возрастает на 100%, поскольку теплопередача здесь лучше, чем в статической среде. Роль циркуляции воздуха достаточно велика, например, в производстве пористых профилей. С обеих сторон туннеля следует отсасывать газообразные продукты, которые могут быть взрывоопасными и токсичными. Время прохождения через туннель, необходимое для достижения нужной степени вулканизации, определяется толщиной изделия и применяемой температурой (рис. 9, 10).

Для изделий толщиной 2 мм необходимо придерживаться следующих условий вулканизации:

150°C	2 мин
250°C	40—50 с
320°C	15—20 с
360°C	8—10 с

При установлении оптимальной температуры следует принимать во внимание толщину изделия; у толстостенных изделий лучшие свойства достигаются при более низких температурах и снижении скорости, поскольку иначе повышается пористость и склонность к образованию пузырьков.

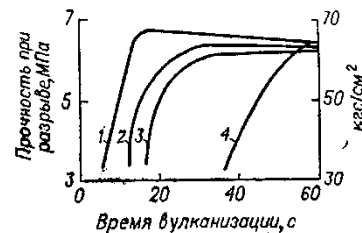


Рис. 9. Влияние времени вулканизации в горячем воздухе на прочность вулканизаторов:
1 — 390 °C, с циркуляцией; 2 — 200 °C, с циркуляцией; 3 — 390 °C; 4 — 260 °C.

Вертикальные установки для вулканизации имеют ряд преимуществ, в том числе они экономят производственную площадь. Они также выгодны в производстве тонкостенных трубок, иначе последние сплющиваются. Весь экструдированный профиль равномерно прогревается, что создает возможность для быстрой и равномерной вулканизации. Такое оборудование особенно удобно для производства губчатых изделий, когда достигаются равномерные свойства по всему сечению.

При одинаковой температуре, циркуляции воздуха и длине туннеля производительность вертикальной установки выше на 25%. Задача обслуживающего персонала состоит в поддержании нормальной работы экструзионной установки, главным образом скорости экструдирования, и транспортной ленты вулканизационной установки. Плавный ход обеспечивается уравнильным устройством между соплом и лентой; ход нужно сохранять постоянным для предупреждения возможного растяжения изготавливаемых изделий.

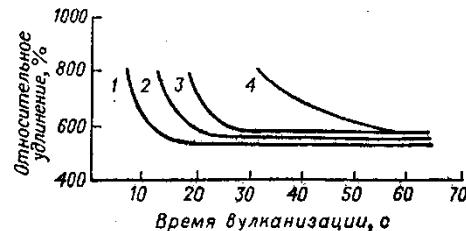


Рис. 10. Влияние времени вулканизации в горячем воздухе на относительное удлинение резины:
1 — 390 °C, с циркуляцией; 2 — 200 °C, с циркуляцией; 3 — 390 °C; 4 — 260 °C.

Для вертикального способа вулканизации наиболее пригодны головки прямоугольного типа. Из головки материал подается в туннель с помощью барабана, расположенного в вертикальной части туннеля. Экструдированный материал вулканизуется в нижней части туннеля, так что растяжения не наблюдается и сохраняются заданные размеры. При такой организации производства для обслуживания всей установки достаточно одного работника.

Вулканизация в туннельных камерах паром. Непрерывную вулканизацию паром можно использовать в производстве кабельных изделий. Вулканизатор состоит из длинной стальной проволоки, способной выдерживать большое натяжение, в которую одним концом входит проводник, натянутый между специальным устройством и барабаном.

Вулканизационная труба снабжена телескопической трубкой из нержавеющей стали и редукционным вентилем, расположенным между двумя нижними вентилями. Пар подается через трубку, снабженную контрольным манометром рядом с вводом

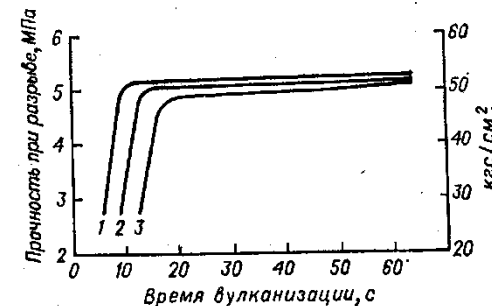


Рис. 11. Влияние времени вулканизации в горячей жидкости на прочность резины:
1 — 230 °C; 2 — 200 °C; 3 — 390 °C, в горячем воздухе, с циркуляцией.

проводника. На другом конце трубы находится конденсационный поршень с вентилем для удаления воздуха и пара после окончания вулканизации. Длина вулканизационной трубы составляет 7—8 м, диаметр 6—10 см, давление используемого пара до 1,8 МПа (18 кгс/см²). Вулканизационная труба соединяется с экструзионной головкой через телескопическую трубку, а на выходе используется мембранное уплотнение.

Скорость вулканизации при толщине кабеля ~1 мм составляет 10 м/мин при давлении 0,8 МПа (8 кгс/см²).

Вулканизация в среде жидкости. Результаты вулканизации в горячих жидкостях показывают, что она протекает в два раза быстрее, чем вулканизация в горячем воздухе вследствие лучшей теплопередачи (рис. 11). Ее недостатком является меньшая безопасность работы и трудность удерживания экструдированного материала ниже уровня жидкости, что лучше всего удается при вулканизации кабелей.

Вулканизационный аппарат состоит из нагреваемого изолированного бака, снабженного подогревателями, вентилятора и набора инструментов для чистки.

Жидкость или расплав должны обладать определенными свойствами. Они не должны разрушать силиконовый каучук, должны быть химически стабильными при 200—250 °C, иметь

высокую температуру воспламенения и легко удаляться с поверхности изделий механически или отмывкой. Для этой цели можно применять много органических и неорганических продуктов, которые растворяются в воде, например полигликоли в смеси с антиоксидантами, смеси пиритов и других солей.

Вулканизация в паровом котле или сушилке. Эти способы применяются при вулканизации небольших количеств экструдированных заготовок, которые помещены на ситах или противнях. В автоклаве вулканизация протекает 5—10 мин под давлением 0,4—0,5 МПа (4—5 кгс/см²) в зависимости от толщины изделий. Перед использованием автоклав рекомендуется подогреть, чтобы тотчас после герметизации создать необходимое давление. Иначе материал станет пористым или не будет иметь хороших механических свойств.

Все экструдированные изделия необходимо подвергать второй стадии вулканизации. Исключение составляют специальные смеси, не требующие довулканизации.

4.1.5. Вальцевание

Вальцевание применяется для получения пленки, предназначенной для изготовления листов, которые используются в производстве различных пластин или слоистых пластиков. В процессе вулканизации получают пластины силиконовых резин больших размеров.

Вальцевать можно на многовалковых вальцах. При использовании четырехвалковых устройств воздух хорошо удаляется из смеси.

4.1.5.1. Приготовление смеси

Резиновые смеси перед вальцеванием нужно пластифицировать. Мягкие смеси более клейки и хуже вальцуются; поэтому после пластикации их рекомендуется оставить на хранение на несколько часов.

При вулканизации паром или горячим воздухом лучше всего применять перекись 2,4-дихлорбензоила, для автоклава пригодна также перекись бензоила.

При вальцевании тонких пленок толщиной 0,2—0,6 мм рекомендуется для повышения прочности добавлять в сырую смесь 0,6—1 ч. 50%-ной политетрафторэтиленовой дисперсии в силиконовом масле.

4.1.5.2. Оборудование

Средний и нижний валки вращаются со скоростью 0,6—3 м/мин, верхний в 1,2—1,4 раза медленнее.

Силиконовые смеси, как правило, вальцуются при комнатной температуре; более клейкие смеси при умеренном нагре-

вании становятся менее клейкими. Температура при их обработке не должна превышать 50 °С. Чтобы избежать скопления смеси у краев валков, применяются полиамидные бортики, которые можно прижать вплотную к вальцам, не допуская истирания.

Для обработки более клейких смесей, например, на вальцах с тремя валками хорошо зарекомендовал себя следующий температурный режим (в °С):

Верхний валок	25—30
Средний »	30—45
Нижний »	20—25

Рядом с вальцами находится наматывающее устройство, скорость вращения которого синхронизирована с движением вальцев. Наматывающее устройство снабжено муфтой для регулирования натяжения.

Пленки можно снимать двумя способами. При первом подложка подводится к пленке каучука, снимаемого с нижнего валка, и затем к наматывающему устройству, причем упаковочный материал поддерживает вытягиваемую пленку. В другом способе подложка вкладывается между смесью и нижним валком в зазоре между средним и нижним валками. В этом случае смесь также хорошо прилипает к подложке.

Хорошо зарекомендовали себя триацетатцеллюлозная пленка с двухсторонней матовой обработкой и тонкие полиамидные, полиэфирные или хлопчатобумажные ткани, соответствующим образом обработанные.

При изготовлении заготовок для пластин толщиной более 3 мм целесообразно просто снимать двухметровые полосы и отрезать их с нижнего валка без применения подложки, а через 3—4 ч хранения вырезать заготовки необходимых размеров.

Предназначенная для вулканизации пленка наматывается вместе с подложкой на полый металлический барабан. Толщина слоя не должна превышать 10—12 см. В конце обмотки подложка оборачивается несколько раз и прочно обматывается влажной хлопчатобумажной или полиамидной лентой. Обматывание начинается от середины валка попеременно к обоим концам, чтобы воспрепятствовать появлению воздушных пузырьков. Давление позволяет также добиться равномерного распределения смеси.

4.1.5.3. Вулканизация пленки

Намотанный ролик с упаковкой подвешивается в автоклаве и подвергается действию пара при температурах, рекомендованных в табл. 11.

Продолжительность вулканизации составляет 10 мин на первые 3 мм толщины; на каждые последующие 3 мм она увеличивается на 3 мин. При применении массивного барабана

Таблица 11 | Режим вулканизации

Вулканизирующий агент	Температура, °C	Продолжительность вулканизации (в мин) при толщине пленки				
		3 мм	6 мм	12 мм	18 мм	25 мм
Перекись трет-бутила 2,5-Диметил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)гексан	150	25	25	30	30	40
	155	20	20	25	25	35
	165	18	18	20	20	30
	170	15	15	20	20	30
Перекись 2,4-дихлорбензоила	125—135	12	20	25	30	35

нужно увеличить время, необходимое для его нагревания. По окончании вулканизации рекомендуется отделить пленку от подложки еще в нагретом виде: если в качестве подложки использована хлопчатобумажная ткань, ее отделение облегчается погружением в горячую воду.

Вулканизация в среде горячего воздуха применяется лишь в отдельных случаях, например при использовании перекиси 2,4-дихлорбензоила. Этим методом получают различные кожки, пленочные материалы и т. п. Для достижения хороших физико-механических свойств изделий их подвергают второй стадии вулканизации.

4.1.5.4. Нанесение резиновых покрытий на текстильные материалы

В производстве некоторых изделий, например слоистых пластин или транспортерных лент, силиконовые резиновые смеси наносят на текстильные материалы, выдерживающие действие высоких температур. К таким материалам относятся стеклоткань, полиамидные, акрилонитрильные, полиэфирные, хлопчатобумажные и шелковые ткани, а также ткани из асбестовых волокон.

Для улучшения адгезии в смесь нужно ввести добавки. С той же целью ткани предварительно пропитывают специальным подслоем, разбавленным ацетоном в соотношении 1:2. Покрытие наносят после закрепления подслоя в течение 1 ч.

Соединения волокон с нанесенной пленкой можно добиться пропиткой ткани 10—15%-ной дисперсией той же резиновой смеси в растворителе, последующим удалением растворителя, вулканизацией импрегнированной ткани и нанесением покрытия.

Если силиконовый каучук нужно нанести на ткань с обеих сторон, то сначала он наносится с одной стороны и подвулканизовывается в течение 10—30 с при 150—300 °C в зависимости от устойчивости текстильного материала, толщины нанесенного слоя и типа применяемой перекиси. Нагревание проводят в обо-

греваемом барабане или в специальной установке для вулканизации горячим воздухом. Потом каучук наносят с другой стороны, материал наматывают через подложку на барабан и вулканизируют аналогично процессу изготовления пленки.

При производстве транспортерных лент между двумя пленками каучука вкладывают текстильный материал, имеющий адгезивный подслои. Затем проводят вулканизацию периодическим методом в многоярусном процессе или непрерывным методом в барабанном прессе. Условия вулканизации нужно устанавливать экспериментально в зависимости от толщины материала. Силиконовые резиновые смеси имеют хорошую текучесть и при изготовлении импрегнированных изделий проникают в глубь материала.

4.1.6. Специальные способы обработки

4.1.6.1. Обработка силиконовых дисперсий

Силиконовые резиновые смеси можно разбавлять различными растворителями, в которых растворяется только основной полимер, в то время как наполнители и другие ингредиенты остаются диспергированными. В технической литературе такие растворы часто называют дисперсиями.

Дисперсии лучше проникают в структуру тонких тканей, что особенно важно для электроизоляционных материалов.

При нанесении дисперсии силиконовых резиновых смесей с помощью специальных машин образуются тонкие высококачественные покрытия на текстильных материалах. Они отличаются очень хорошей адгезией к некоторым волокнам. Такая обработка повышает стойкость ткани к действию влаги, улучшает динамические свойства, например стойкость к повторным деформациям и износостойкость. Электроизоляционные трубки при деформациях лучше сохраняют свои свойства.

Пропитка дисперсиями пригодна также для обработки тканей, которые затем подвергаются дальнейшим операциям.

Пропитанные материалы применяются в производстве мембран, тонких прокладок, проводников, стеклянных изоляционных трубок и толстых шлангов, изоляционных лент, имеющих с одной стороны адгезионное покрытие.

Выбор тканей. Текстильные материалы, гуммированные силиконовым каучуком, нашли применение прежде всего благодаря своей живучести и хорошим электроизоляционным свойствам. С этой точки зрения наиболее выгодна стеклоткань. Остальные полиамидные, полиэфирные и полиакрилонитрильные материалы имеют худшие пластичность и электроизоляционные показатели.

Особенно пригодна стеклоткань, обработанная органическими соединениями кремния, например винилтриэтоксисилом и т. п., которые имеют наилучшую адгезию к каучуку и большую прочность. Эта комбинация обладает наилучшими электроизо-

ляционными свойствами, особенно в жестких условиях, например в воде и т. п.

Другие типы тканей обрабатываются адгезивными агентами (так называемыми праймерами). Концентрация праймеров определяется характером ткани; для волокон с компактной поверхностью применяются более высокие концентрации, чем для крученных волокон с большей поверхностью.

Обработку проводят на обычном текстильном оборудовании, где ткань разматывается, пропитывается праймерами и отжимается от избытка раствора. Текстиль сушат, а его досушивание ускоряется после выпаривания растворителя коротким нагреванием сухим воздухом (5 мин при 150°C). Нагревания не требуется, если есть возможность свободно развесить ткань не менее чем на 30 мин, что при нормальных условиях достаточно для гидролиза и фиксации праймера.

Приготовление дисперсий каучука. Для этой цели поставляются либо концентрированные дисперсии, либо резиновые смеси специального состава.

В зависимости от целей обработки из концентрированной дисперсии приготавливается 15—25%-ная дисперсия. Обычно она не содержит вулканизирующих агентов, поскольку при хранении дезактивируется растворителями.

Растворители. Наилучшими растворителями силиконовых полимеров являются ароматические продукты, например толуол или ксилол. Хлорированные растворители дезактивируют перекись; срок хранения дисперсии также значительно меньше, чем при применении ароматических растворителей. Особенно пригоден для разбавления гексан. Для разбавления дисперсии из фторсиликоновых резиновых смесей пригоден метилизобутилкетон, метилэтилкетон или другие кетоны.

Большинство приведенных растворителей являются горючими материалами, поэтому необходимо соблюдать правила безопасности как при приготовлении дисперсии, так и при промазывании резиновой смесью.

Вулканизирующие агенты. Для дисперсий наилучшей вулканизирующей добавкой является перекись бензоила, поскольку она при нормальных температурах является наименее летучей и при этом имеет достаточно высокую температуру разложения, позволяющую проводить быстрое выпаривание растворителя при нагревании.

Тем не менее на последней стадии выпаривания наблюдается дезактивация перекиси, время полураспада которой в присутствии растворителя сравнительно невелико. Поэтому следует повысить дозировку перекиси, чтобы обеспечить концентрацию, достаточную для вулканизации.

Для большинства дисперсий применяется 4%-ная перекись бензоила (от массы резиновой смеси), однако дозу надо выбирать в соответствии с концентрацией дисперсии и толщиной покрытия. Для тонких покрытий (0,025—0,05 мм) необходимо

применять в исходной дисперсии до 10% перекиси бензоила, поскольку из таких тонких слоев большое количество перекиси улетучивается одновременно с растворителями. Более высокие концентрации нужны также при гуммировании тканей из синтетических волокон, которые при обработке нельзя нагревать более чем до 150°C.

Перекись может дезактивироваться на поверхности волокна.

Подготовка дисперсии для пропитки тканей. Метод приготовления дисперсий и применяемое при этом оборудование одинаковы, независимо от того, используют ли концентрированные дисперсии или резиновые смеси, с той лишь разницей, что смесь сначала нужно подготовить; при этом рекомендуется одновременно ввести вулканизирующий агент.

Разбавление проводится в смесительных аппаратах. Концентрированные дисперсии разбавляют постепенно; после каждой добавки растворителя смесь тщательно перемешивают до достижения нужной концентрации. Более концентрированные дисперсии являются тиксотропными и при длительном хранении становятся еще более вязкими. Этот процесс обратим, поэтому перед применением дисперсию следует тщательно перемешать. Перед добавкой вулканизирующих агентов дисперсию фильтруют.

Для большинства областей применения оптимальную концентрацию перекиси бензоила следует определять экспериментально в зависимости от условий обработки. Это делается путем постепенного введения перекиси по частям. В процессе обработки дисперсии часто необходимо добавлять вулканизирующий агент, чтобы возместить частичное его разложение. Перекись бензоила используется в виде 50%-ной пасты в силиконовом масле.

Рассчитанное количество пасты взвешивают и перемешивают сначала с обрабатываемой дисперсией. Меньшее количество гомогенизируется шпателем на полиэтиленовой пленке, большее количество перемешивается в лабораторных смесителях.

Полученная дисперсия должна быть тонкой и гомогенной; она не должна содержать комков, которые способствовали бы появлению дефектов поверхности изделия. Затем проводится обработка дисперсии.

Кристаллическую перекись бензоила добавляют к дисперсии в виде 50%-ного раствора в толуоле или ксилоле. Дисперсию с вулканизирующим агентом следует приготавливать не более чем за день до использования, поскольку перекись в растворителях утрачивает активность в процессе хранения. Следует препятствовать доступу света и повышению температуры дисперсии во время ее хранения или работы с ней.

Силиконовые резиновые смеси сначала пластицируются на вальцах, где в них тоже вводится определенное количество перекиси бензоила в виде 50%-ной пасты в силиконовом масле.

Смесь снимается с вальцев в виде шкурки, которую разрезают на мелкие части и после взвешивания помещают

в смеситель. Сначала вводят такое количество растворителя, чтобы смесь в него полностью погрузилась. Аппарат закрывают и оставляют на несколько часов, лучше всего на ночь. Затем путем перемешивания смесь гомогенизируется, пока не образуется паста, которую впоследствии постепенно разбавляют до нужной концентрации.

Перед применением дисперсию фильтруют с целью удаления механических загрязнений или крупных частиц. Фильтрацию проводят через тонкие сита с 30—50 отверстиями на 1 см². После фильтрования дисперсию вакуумируют для удаления воздуха либо дают ей отстояться, чтобы из нее вышел воздух.

Оборудование для обработки кремнийорганических дисперсий. Дисперсии обрабатываются на горизонтальных намазочных машинах либо в вертикальных башнях. Ткань разматывается и либо пропускается через дисперсию, либо на нее непрерывным методом наносится дисперсия. В нагревательной камере изделие освобождается от растворителей, вулканизуется и наматывается на валок.

Дисперсии в основном наносятся тремя методами:

1. Пропусканием ткани через резервуар с дисперсией получается довольно тонкий слой, который используется как под-слой для нанесения других слоев. Для этого применяются разбавленные дисперсии, чтобы гарантировать хорошую пропитку тканей и чтобы избыток дисперсии стекал с материала. Толщина слоя регулируется концентрацией дисперсии и скоростью пропускания, причем ткань лучше смачивается, если она погружается под углом около 45°.

2. Нанесением с помощью намазочного вала, который находится в ванне и вращается в направлении, противоположном направлению движения ткани. Дисперсия хорошо проникает сквозь ткань и может образовывать тонкое покрытие.

3. Нанесением ножом. Этот метод позволяет работать с высококонцентрированными дисперсиями и получать более толстые слои: либо дисперсия наносится на ткань перед снимающим ножом, либо ткань пропускается через дисперсию, избыток которой удаляется на барабане ножом или стержнем. Толщина слоя зависит от концентрации дисперсии и от зазора между ножом или стержнем и тканью. Стержень снабжен бороздками, которые обеспечивают равномерность слоя.

Выпаривание растворителей и вулканизация. Вулканизационная камера обычно находится в вертикальном положении, поэтому транспортной ленты не требуется и вулканизация протекает быстрее и равномернее. Схема установки показана на рис. 12. Камера состоит из трех зон. В первой выпаривается растворитель, во второй происходит вулканизация и удаляются летучие продукты, в третьей проводится вторая стадия вулканизации.

Температура выпаривания растворителя не должна превышать 80 °С; при этом растворитель отгоняется с помощью горя-

чего воздуха, подаваемого на конец зоны против направления движения ткани. Эта зона должна быть достаточно длинной, чтобы ткань с нанесенным слоем полностью освободилась от растворителя перед ее попаданием в более горячие зоны. Зона начальной вулканизации имеет температуру примерно 200 °С, а третья зона обычно около 320 °С. Температура здесь должна быть настолько высокой, чтобы исключить образование пузырьков на ткани либо вытекание дисперсии в случае тонких слоев раньше, чем произойдет вулканизация.

Скорость прохождения через отдельные зоны определяется толщиной слоя. Так, образование слоя толщиной 0,01 мм на стеклоткани длится в первой зоне около 4, во второй зоне 2, а в третьей 3 мин. Для тонких слоев это время можно сократить, для толстых — увеличить. При работе с синтетическими волокнами нужно иметь в виду их терmostойкость, чтобы не допустить разложения при слишком высокой температуре.

Смесь должна завулканизоваться раньше, чем она пройдет через верхний валок, иначе она слипается. При производстве же невулканизованных гуммированных тканей перед верхним валком следует установить приспособление для подкладывания под ткань полиэтиленовой пленки, чтобы предупредить слипание.

Подобное приспособление применяется при пропитке и покрытии стеклянных изоляционных трубок, с той разницей, что стекла пропускаются через дисперсию и избыточный материал снимается калибровочными профилями, приспособленными для отдельных диаметров.

Вулканизованные изделия, полученные из дисперсий каучука, довулканизовываются, как было описано ранее.

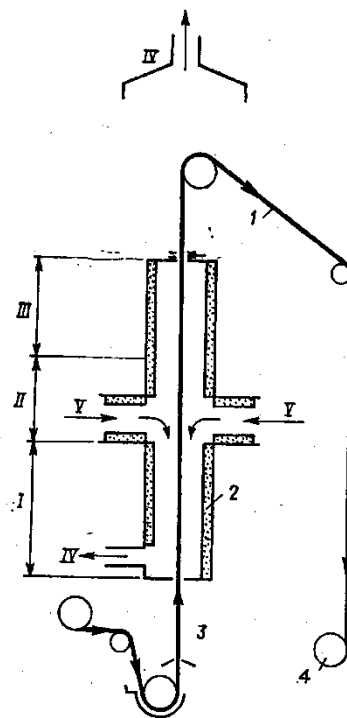


Рис. 12. Туннельная вулканизация текстильных материалов, пропитанных дисперсиями резиновых смесей:

I — зона выпаривания; II — зона вулканизации; III — зона довулканизации; IV — отсос горячего воздуха и летучих продуктов вулканизации; V — приток горячего воздуха.
1 — натяжной валок; 2 — нагревательные элементы; 3 — оборудование для наматки; 4 — снимающие ножи.

4.1.6.2. Крепление к металлам и другим материалам

Вулканизаты на основе силиконового каучука могут соединяться с целым рядом технически важных материалов, таких, как металлы, стекло, керамика, пластмассы, натуральные и синтетические волокна; кроме того, они могут соединяться друг с другом.

Силиконовые резины обладают антиадгезионными свойствами, и поэтому соединяемые поверхности необходимо обрабатывать праймерами или использовать силиконовые клеи.

Существуют два основных способа соединения: прямое соединение, когда смесь на основе силиконового каучука вулканизуется непосредственно на обработанных поверхностях, и соединение с помощью адгезивов, когда вулканизаты соединяются друг с другом или с поверхностями других материалов с помощью клеев или праймеров либо адгезивных силиконовых смесей, вулканизирующихся при комнатной температуре.

Прямое соединение. При прямом соединении смесь на основе силиконового каучука наносится непосредственно на поверхность материала, главным образом металлов, например при уплотнении вала, при изготовлении валиков, покрытых резиной, и т. д. Для этого необходим пресс, с помощью которого смесь напрессовывается на поверхность металлов, где под действием давления и тепла резина закрепляется.

Прочность соединения зависит от качества обработки поверхности материала, его природы и адгезионных свойств взятой смеси на основе силиконового каучука; силиконовые адгезионные смеси напрессовываются непосредственно на обработанный материал.

Подготовка поверхностей. Во всех случаях поверхность соединяемых материалов необходимо очистить, главным образом от органических загрязнений. Для этого лучше всего использовать органические растворители. Обработка поверхности разных материалов проводится в различной последовательности, а типы праймеров изменяются в зависимости от природы соединяемых материалов. При соединении материалов действует правило: соединение тем лучше, чем больше поверхность контакта, поэтому поверхности обрабатывают наждаком или подвергают пескоструйной обработке. Можно также применять напильник или, для более мягких материалов, проволочную щетку, но при этом не следует допускать появления на поверхности глубоких бороздок, в которых бы праймер скапливался и образовывал неравномерную пленку.

Обработка металлов. Так как поверхность металлических изделий обычно покрыта предохранительной смазкой, ее необходимо обезжирить, лучше всего треххлористым этиленом, четыреххлористым углеродом или каким-либо другим эффективным растворителем. После того, как поверхность высохнет, ее про-

тирают тканью, смоченной в ацетоне, или кистью, смоченной в ацетоновом растворе. Очищенной поверхности дают полностью высохнуть; желательно проверить чистоту поверхности, протерев ее белой бумагой или тканью.

На поверхность металла с помощью кисти, распылением или окунанием наносится подходящий тип праймера, выбираемый согласно табл. 12. Необходимо выдержать время сушки, указанное для каждого типа праймера, и, таким образом, обеспечить условия для образования макромолекулярной пленки. Под действием тепла сушка ускоряется.

Другие материалы обрабатываются приблизительно так же, как металлы; разумеется, на стекло и керамику после очистки их ацетоном наносятся праймеры, рекомендуемые именно для этих материалов.

Материалы, устойчивые к действию воды, можно обезжирить в паровой ванне. Это касается пластмасс, при формовании которых применяются различные смазки или разделяющие вещества.

Слоистые материалы из органических и силиконовых смол прежде всего обрабатываются наждаком, а поверхность протирается ацетоном. Ацетону необходимо дать испариться, так как он может вызвать набухание этих материалов. Иногда перед нанесением праймера слоистые материалы следует нагреть до 80—100°C.

Применяемые праймеры уже имеют требуемую концентрацию, и лишь при нанесении на материалы с большой поверхностью, например ткани, их разбавляют до 10—20%-ной концентрации. В качестве растворителя лучше всего использовать ацетон.

Применение праймеров. Праймеры — это связующие вещества, которые обеспечивают равномерную, а для некоторых технических областей применения достаточно прочную связь между поверхностью различных материалов и силиконовой резиной или силиконовым клеем, применяемые в качестве основного промежуточного соединительного слоя. Они являются жидкими продуктами и поэтому могут наноситься кистью, макием или с помощью пистолета-распылителя. Каждый из этих методов нанесения требует соответствующего разбавления праймера чистым ацетоном.

При сушке покрытия прежде всего испаряется растворитель, и поэтому помещение для сушки необходимо снабдить вентиляционным оборудованием. В процессе испарения растворителя активные компоненты праймера — органические соединения кремния — гидролизуются под действием атмосферной влаги и образуют на поверхности сплошную мономолекулярную пленку.

При комнатной температуре и относительной влажности воздуха 60% у праймеров, содержащих катализатор, гидролиз происходит по истечении 30 мин после нанесения. Испарение

растворителя и образование пленки можно ускорить. Например, при нагревании в сушилке до 100°C это происходит через 5 мин, если предварительно дать растворителю испариться в течение нескольких минут при температуре окружающей среды. Такое ускорение имеет значение для праймеров, не содержащих катализатор, с продолжительностью сушки 1 ч и более.

Перечень применяемых в ряде стран праймеров для различных материалов и условия их нанесения даны в табл. 12.

Праймеры, как правило, не наносят на силиконовую резину, так как в этом случае их применение менее эффективно.

Применение силиконовых клеев. Для некоторых смесей на основе силиконовых каучуков, например фенильных или фторсодержащих, применение праймеров недостаточно эффективно. Поэтому помимо праймера наносят еще тонкий слой клеев на основе силиконовых каучуков, пригодных для соединения вулканизатов друг с другом или с какими-либо другими поверхностями.

Силиконовые клеи обычно наносят кистью или пистолетом-распылителем слоем толщиной 0,2 мм. Далее поступают так же, как при применении праймера, т. е. накладывают смесь и вулканизуют в формах при повышенных температурах.

Герметизация швов. Смеси на основе силиконовых каучуков вулканизуют на поверхности субстратов при тех же давлениях и температурах, что и при формовании.

Формы должны иметь такую конструкцию, чтобы в месте соединения в ходе вулканизации не происходило смещение смеси или образование заусенцев. Большая текучесть смеси может привести к стиранию слоя соединительных покрытий или клеев.

Условия вулканизации зависят главным образом от состава смеси, хотя определенное значение имеют толщина формованного изделия и условия, при которых склеенные элементы будут эксплуатироваться. Довулканизацию смеси следует проводить при температуре на 25°C выше температуры эксплуатации.

Применение адгезивных резиновых смесей. Адгезивные смеси обеспечивают соединение средней прочности, достаточное для некоторых областей применения, например для получения обрешеченных валков.

Адгезивные смеси не требуют применения праймеров, и подготовка поверхности состоит лишь в обезжиривании и пескоструйной обработке. Смеси можно шприцевать с получением различных профилей, вулканизуемых под давлением при нагревании. Рекомендуемые условия в зависимости от типа смеси приведены в Приложении 2.

Адгезивные смеси пригодны для соединения вулканизатов на основе силиконового каучука, кроме того, их можно использовать в качестве промежуточного слоя при формовании без применения праймера слоем толщины 0,5—1,5 мм.

Таблица 12 Промышленные связующие средства

Торговое наименование	Производитель	Рекомендуемое время сушки, ч	Материал, соединяемый с каучуком	Предназначен для типа каучука
Грунтовка G				
702	Вахер-Хемп, ФРГ	2	Металлы	ВВТ
718	»	0,3	Синтетические смолы, пластмассы, резины	ВНТ
710	»	3—15	Металлы, синтетические смолы, стекло, керамика	ВНТ
MS 602	Мидлэнд Силиконз, Англия	4—24	Металлы, слоистые стеклопластики	ВВТ
MS 2402	»	0,5—1	Металлы, тефлон	ВВТ
Сякосет Праймер	Ай Си Ай, Англия	2—5	Металлы, стекло, синтетические смолы	ВНТ
M 410	»	2—5	Металлы, стекло, керамика	ВВТ
Хемлок 607	Дурхэм Роу Материалз, Англия	0,25	Металлы, фторопласты, изоляционные ленты	ВВТ
SS 4101	Дженерал Электрик США	1—3	Металлы, стекло, керамика, синтетические смолы	ВНТ
Сяластик 1201	Дау Корнинг, США	Время испарения растворителя	Металлы, дерево, пластмассы	ВНТ
Сяластик 1202	»	0,5		
Лукопрен В	Синтеза, ЧССР	2—4	Металлы, полиамиды	ВНТ
221	»	1—4	Металлы, стекло	ВНТ
227	»	2—4	Фенолформальдегидные смолы	ВНТ
231	»	1—3	Металлы, стекло, пластмассы	ВНТ
237	»	4—6	Металлы	ВВТ
111	»			

Если изделие на основе фторсиликонового каучука работает в контакте с топливом, маслами или ароматическими углеводородами и экспериментально установлено, что оно набухает в допустимых пределах, можно изготовить фторсиликоновое покрытие на металле и других материалах, применяя адгезивную смесь.

Для придания стойкости к набуханию адгезивную смесь можно смешивать с фторсиликоновой смесью LS 53 или LS 54 в соотношении 1:1. Наиболее прочное соединение достигается с металлами. Последовательность операций при креплении фторсиликоновых смесей такая же, как с обычными смесями: поверхность обрабатывают, добавляют адгезивную и фторсиликоновую смеси и соответствующий тип перекиси. На поверхность металла прежде всего наносят слой адгезива толщиной 0,5—1,0 мм, на который накладывают слой фторсиликоновой смеси, и проводят формование, условия которого, как показано в табл. 8, зависят от типа примененного инициатора.

Соединение с помощью адгезивов. Для многих областей применения вулканизаты необходимо соединять друг с другом, например, при изготовлении профилей, шнуров, кольцевых уплотнителей большого диаметра и сложных форм, склеенных из нескольких частей. В некоторых случаях необходимо соединить готовые изделия из силиконовой резины с другими конструкционными материалами, например, для получения эластичного соединения металла со стеклом, которое выдерживало бы действие высоких температур. Выбираемый метод крепления зависит от типа соединяемого материала и условий нанесения. Крепление можно осуществлять при нагревании или при комнатной температуре.

Соединение однокомпонентными смесями, вулканизирующимися при комнатной температуре. Перед нанесением смеси поверхность следует обработать таким же образом, как при прямом соединении. Поверхность силиконовой резины лучше обработать наждаком или каким-либо другим абразивным материалом, а затем промыть чистым безводным ацетоном.

Однокомпонентные смеси поставляются в тубах, поэтому их применение не сопряжено с трудностями. Смесь выдавливается на поверхность металлов, стекла или силиконовых смол непосредственно, либо после нанесения праймеров, обеспечивающих максимальную адгезию. Равномерный слой, наносимый толщиной 0,25—0,4 мм, сохнет в течение 25—40 мин до потери текучести, так чтобы при сжатии соединяемых поверхностей адгезив не вытекал. Поверхность соединяют с покрытием, пока она еще липкая, при этом следят, чтобы пузырьки воздуха были вытеснены. Склеенную деталь подвергают довулканизации в течение 16—96 ч в зависимости от толщины слоя, площади склеенной поверхности, влажности среды и типа примененного адгезива. Об окончании реакции вулканизации свидетельствует исчезновение запаха уксусной кислоты. Скорость реакции мож-

но увеличить, повысив температуру вулканизации. Применяемые составы пригодны и для ремонта изделий из силиконовой резины, а также для ее соединения с металлами, такими, как железо и алюминий, керамикой и стеклом, бумагой, деревом, каменной кладкой, бетоном, протравленным полиэфирэфторэтиленом, и хлоропреновой резиной. Склеенные детали можно эксплуатировать при температуре от —55 до 200 °С.

Силастик 142 предназначен для крепления фторсиликоновой резины к указанным материалам и может применяться при температурах от —65 до 200 °С.

Более быстрый способ склеивания состоит в следующем: на одну из соединяемых поверхностей наносят адгезив, после чего сразу же прижимают другую поверхность под таким давлением, чтобы адгезив равномерно распределялся между поверхностями. Однокомпонентные смеси малоприспособны для склеивания силиконовых резин между собой.

Соединение силиконовых резин между собой при повышенных температурах. Наиболее высококачественное соединение образуется при использовании перекисной вулканизации сырой смеси, давления и повышенных температур.

Поверхность соединяемых участков резин обрабатывают наждачной бумагой, промывают ацетоном и наносят смесь, вулканизирующуюся при высоких температурах, которая содержит соответствующую перекись. Нанесенный слой должен иметь толщину 0,2—0,7 мм; после нанесения этого слоя поверхности соединяют и вулканизируют под давлением 0,35—1 МПа (3,5—10 кгс/см²) при 130—145 °С. Продолжительность вулканизации зависит от толщины изделий и размера поверхности.

Если размер и форма изделия позволяют проводить вулканизацию в прессе, то такой способ обеспечивает более быструю теплопередачу. Наиболее удобно осуществлять соединение непосредственно в форме, которая обеспечивает требуемые условия вулканизации и воспроизводимость размеров. Иногда изделия соединяют так, что разрез сечения проходит под углом, чем достигается большая поверхность соединения. Для соединения с помощью вулканизации применяются специальные формы, в которых после обработки поверхностей и нанесения адгезивной смеси осуществляется запрессовка и вулканизация.

Соединение изделий смесями того же состава, что и сами изделия, не всегда эффективно, особенно при применении твердых смесей.

У массивных изделий адгезивное соединение можно вулканизовать горячим воздухом в сушилке, обычно 4 ч при 200 °С.

Адгезивы улучшают свои свойства после довулканизации при 250 °С; некоторые составы обеспечивают хорошее соединение и с фторсиликоновой резиной, при этом следует учитывать, что клеящий слой менее стоек к растворителям. Если довулканизацию нельзя проводить при высоких температурах, то при

прессовании обычно применяют температуры на 25°C выше предполагаемой температуры эксплуатации изделия.

Соединение двухкомпонентными смесями, вулканизирующимися при комнатной температуре. В двухкомпонентных адгезивах используют различные катализаторы холодной вулканизации.

После обработки поверхности готовят смесь, добавляя 4,5 ч. катализатора (на 100 ч. каучука). Смесь тщательно перемешивают, оставляют приблизительно на 30 мин и лишь затем наносят на обе соединяемые поверхности слоем толщиной 0,2—0,3 мм. Такая смесь имеет ограниченный срок хранения — от 4 до 8 ч в зависимости от температуры. При более продолжительном хранении образуется гель.

Нанесенный на поверхность слой должен сохнуть, пока не испарится растворитель и поверхность не станет липкой, на что требуется около 30 мин. Затем соединяемые детали сильно прижимают друг к другу и дают завулканизоваться в течение 24—72 ч. Если для соединения можно применять давление в течение продолжительного времени, пленкам лучше дать высохнуть до образования твердого геля. Затем достаточно поверхности соединить и оставить под давлением при нормальной температуре 16—24 ч. Некоторые из указанных смесей при хранении и применении выделяют водород, поэтому при использовании в замкнутом объеме следует периодически стравливать давление или применять вентиляционную систему*. Соединенные поверхности могут эксплуатироваться при $\sim 200^{\circ}\text{C}$. Для эксплуатации при более высоких температурах необходима постепенная довулканизация, при которой температура повышается на 100°C через каждые 8 ч. Соединения выдерживают действие температуры 250°C в течение двух недель.

4.1.6.3. Изготовление валков, рукавов и проводов

Рукава, провода, трубки и обрезиненные валки из силиконовой резины изготавливаются как непосредственно из резиновых смесей, так и в сочетании с тканью. Технология обрезинивания широко применяется при изготовлении валков.

Изготовление обрезиненных валков. Валки с покрытием из силиконовой резины применяются всюду, где могут быть использованы типичные свойства последней: стойкость к действию высоких и низких температур, сопротивление старению, а также антиадгезионные свойства к большинству пластмасс. Изготавливают их в основном тремя операциями:

1) на очищенный сердечник прежде всего наносят праймер и какой-либо тип смеси на основе силиконового каучука;

* При стравливании газовой смеси, содержащей водород, необходимо соблюдать правила безопасности, установленные для работы с водородом. — *Прим. ред.*

2) на опескоструенную и обезжиренную поверхность наносят адгезивную смесь в качестве основного покрытия или такие смеси используют как промежуточный слой для стандартного типа силиконовой смеси;

3) на подготовленную поверхность цилиндра вначале наносят праймер, а затем быстро вулканизирующуюся при комнатной температуре однокомпонентную пасту до образования покрытия требуемой толщины.

Подготовка цилиндра (сердечника). Валки обычно изготавливают из качественной стали или легких сплавов; они могут быть и стальными с алюминиевым покрытием. Если резиной покрывают валки, бывшие в эксплуатации, старую резину следует снять на токарном станке или провести пескоструйную обработку поверхности. Стержень следует обезжирить трихлорэтиленом и, наконец, очистить безводным ацетоном. После сушки наносят праймер, рекомендованный для нанесения на металлы (см. табл. 12).

Вместо праймера применяют адгезивную смесь в виде пленки толщиной приблизительно 1,5 мм, содержащей в качестве катализатора тот же тип перекиси, что и верхнее покрытие. При нанесении покрытия на валки не рекомендуется прикасаться к цилиндру руками даже в перчатках, так как появление самых незначительных количеств жира при вулканизации может привести к образованию пузырьков. Чтобы верхний слой смеси не стекал с концов валков, целесообразно на конце укрепить боковые металлические съемные кольца, диаметр которых больше слоя покрытия.

Покрытие сердечника. Выбор смеси для нанесения покрытия диктуется условиями эксплуатации валков. В большинстве случаев используются обычные типы смесей с различной твердостью или специальные ненабухающие смеси. Перед применением смеси пластицируют на вальцах и добавляют соответствующее количество перекиси (см. табл. 8). Чаше всего применяются перекись 2,4-дихлорбензоила, 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан, реже — перекись дикумила и перекись ди-трет-бутила.

Смесь снимается в виде полос толщиной 3—6 мм и разрезается на ленты, которые по спирали наматываются на цилиндр до требуемой толщины. Полоски соединяются таким образом, чтобы концы их перекрывались, при этом стараются не допустить попадания воздуха. Обмотка осуществляется на токарном станке, где образуется более плотное и равномерное покрытие. Толщина намотки должна быть больше желаемой, так как необходимо учитывать последующую шлифовку поверхности. И, наконец, изделие с покрытием обматывают хлопчатобумажной или полиамидной лентой, пропитанной 2—5%-ным раствором детергента в воде для более легкого отделения. При применении летучих вулканизирующих агентов целесообразно применение прокладки из теплостойких пленок (полиэфирных или

трибутилацетатцеллюлозных). Чтобы предохранить покрытие от пузырьков воздуха, намотку начинают с середины вала, затем обматывают один конец, потом другой и вновь середину.

Вулканизация. Валок с обмоткой помещают в вулканизатор или автоклав таким образом, чтобы он висел свободно и поверхность вала не деформировалась, и обрабатывают паром определенного давления. При этом длительность обработки зависит от вулканизирующего агента и размеров цилиндра. Условия вулканизации с использованием обычно применяемых перекисей и толщина слоя резиновой смеси на валке даны в табл. 11.

Вулканизацию валков необходимо проводить как можно быстрее; ни в коем случае нельзя оставлять валки с обмоткой на ночь, так как резиновая обмотка вала расслабляется.

Минимальное давление пара составляет 0,35 МПа (3,5 кгс/см²), оно быстро повышается после закрытия автоклава. Для вулканизации самых больших валков достаточно 6 ч при давлении 0,42 МПа (4,2 кгс/см²).

Покртия, вулканизованные с помощью перекиси дикумила, имеют низкое остаточное удлинение, и их можно эксплуатировать при температурах до 250 °С без довулканизации в сушилке, что существенно экономит рабочее время.

Поверхностная обработка валков. Вулканизованный валок охлаждается до температуры ниже 100 °С, и лишь тогда снимается предохранительная обмотка. Если необходима довулканизация, ее проводят перед шлифовкой вала до конечных размеров, так как при вулканизации происходит усадка смеси. Довулканизация проводится при температуре на 25 °С выше предполагаемой температуры эксплуатации вала и в два раза дольше, чем это требует толщина обмотки, так как валок прогревается только снаружи.

Шлифовка осуществляется так же, как и для изделий из органических каучуков с помощью шлифовального круга на токарном станке. Валок должен вращаться со скоростью 12—24 м/мин, а шлифовальный круг с диаметром 15 см и зернистостью 40—60 должен иметь частоту вращения 3500—4500 об/мин в направлении, противоположном направлению вращения вала.

Валки следует хранить на подставках, чтобы резина не деформировалась под действием веса валков.

Изготовление шлангов и проводов. Методом обкладки изготавливают главным образом короткие рукава и провода больших диаметров, а также шланги нестандартных форм, например для подачи горячего воздуха в самолетах и т. п.

Обкладка ровных изделий осуществляется на специальной форме из полированной трубки, выполненной из коррозионно-стойкой стали или алюминия. Для получения изделий неправильной формы устройство изготавливается с помощью нескольких разборных частей или применяется форма из низкоплавких

сплавов, выплавляемых из изделий после вулканизации. В отличие от изготовления валков в данном случае необходимо обеспечить легкость съема вулканизованного изделия с формы, поэтому перед обработкой ее опрыскивают 2—5%-ным раствором детергента в воде или в изопропиловом спирте. Перед нанесением обкладки форме дают высохнуть. Покртия наносят так же, как и при обкладке валков, — путем обмотки слоем каучука или тканью с покрытием. Если необходима гладкая поверхность, форму перед обмоткой обертывают пленкой из теплостойкого целлофана или полиэфира.

Вулканизация проводится так же, как вулканизация валков в автоклаве. Изделия небольших размеров можно вулканизовать в сушилке; если в качестве вулканизирующего компонента применяют перекись 2,4-дихлорбензоила, вулканизацию можно проводить в горячем воздухе и без обертывания.

4.1.6.4. Изготовление силиконовой пенорезины

Губчатый силиконовый каучук получают формированием или экструзией смесей, в которые наряду с вулканизирующими агентами вводится и порообразователь, выделяющий при нагревании газ. В результате выделения газа в смеси образуются поры, структура которых зависит от количества и типа порообразователя, а также от способа переработки.

Технология производства силиконовой резины сложна, так как получение изделий с определенным комплексом свойств требует учета многих переменных факторов.

Приготовление смеси. Тип и количество перекиси для получения силиконового пенокаучука определяется способом обработки. Прежде всего проводят пластикацию смеси на двухвалковых вальцах и обычным способом добавляют перекись. Порообразователь всегда добавляют в самом конце смешения; его вводят очень быстро в виде 50%-ной дисперсии в применяемом каучуке.

Большое влияние на равномерность распределения пор оказывает степень распределения порообразователей в смеси. Поэтому приготовлению дисперсии порообразователей следует уделять особое внимание. Порообразователи в большинстве случаев имеют кристаллическую структуру, и степень их дисперсности улучшается при перемешивании на двухвалковых вальцах с небольшим зазором.

В конце перемешивания смесь несколько раз пропускается через сдвинутые валки, тонкий слой свертывается и вновь пластицируется. Такая операция повторяется 2—3 раза. Хорошее диспергирование смеси достигается также передавливанием через сито с 60—100 отверстиями на 1 см². При приготовлении окрашенных смесей пигмент вводится раньше порообразователя или одновременно с ним. Получение равномерного окрашивания указывает на равномерность распределения пигмента. Смесь

можно окрасить не только для контроля ее однородности, но и для того, чтобы отличать ее от остальных смесей, что особенно важно при сортировке и последующей переработке отходов.

Перед обработкой смесь желательно выдержать 24 ч, а затем, если необходимо, вновь подвергнуть пластикации. Поскольку в смеси происходит взаимодействие перекиси и порообразователей, ее рекомендуется обрабатывать в течение первых 5 дней после приготовления.

Изготовление силиконовой пены резины прессованием под давлением. Этот метод применяется для изготовления изделий с разной плотностью. Например, так получают различные пластины. Существуют два способа получения вспененных материалов прессованием под давлением: 1) одностадийный, при котором формованное изделие вспенивают и завулканизовывают до конечной формы непосредственно в форме или в прессе; 2) двухстадийный, когда формованное изделие вначале частично вулканизуют в форме, а затем при последующем нагревании без давления вспенивают, при этом сохраняются размеры, полученные на первой стадии вулканизации.

Для обоих способов разработана вулканизирующая система, в которой применяется комбинация перекисей с низкой и высокой температурой разложения.

Одностадийное прессование под давлением. Формованное изделие вспенивается в форме, и степень объемного расширения смеси определяет пористость и соответственно объемную массу. Воспроизводимость размеров при этом способе гарантирована, если объемное расширение не превышает 150%.

Для прессования листов предварительно изготавливают пленки определенной толщины на многовалковых вальцах или подпрессовкой слоев, полученных вальцеванием, между тефлоновыми пленками, которые можно легко отделить от сырой смеси. Так, для прессования листов толщиной 3,2 мм при 100%-ном расширении применяется заготовка толщиной 1,66 мм, а при 150%-ном — толщиной 1,3 мм.

В применяемых рамах или плоских формах желательно по окружности оставить свободное пространство шириной 6—12 мм. Форма также должна иметь размеры на 2% больше, так как края листов обычно обрезают. Таким образом устраняется неровность краев.

Заготовку для прессования помещают между двумя кусками ткани, которые предварительно посыпают тальком, молотым кварцем или слюдой, для того чтобы предотвратить прилипание. Ткань должна быть как можно более тонкой, поскольку ее фактура отпечатывается на поверхности вулканизата. Применяются ткани, пропускающие воздух и выдерживающие действие высоких температур, так, хорошо зарекомендовали себя батист, стеклоткань и полиэфирная ткань. Рекомендуется перед применением пропитать ткань 5—10%-ным раствором детер-

гента в воде или изопропиловом спирте. Перед вулканизацией ткань накладывают на смесь с обеих сторон и закрепляют, чтобы в ходе вулканизации она не перемещалась. Наиболее пригодны ткани с волокнами, обработанные тефлоном, которые легко отделяются от изделия, обеспечивают ровную поверхность вулканизата и обладают высокой прочностью.

При прессовании фасонных изделий следует принять меры по обеспечению передачи тепла от нагревательных плит к форме. Для этого с обеих сторон формы устанавливают пластины с более низкой теплопроводностью, например из волокнистого асбеста. Благодаря этому прессование значительно улучшается.

Условия процесса зависят от структуры порообразователя и температуры его разложения, вулканизирующей системы и толщины изделия. Ориентировочные данные приведены в табл. 13.

Таблица 13 Условия вулканизации при получении силиконовой пены резины

Высота формы, см	Продолжительность прессования при 150 °С, мин	Время порообразования, мин	Температура сушки, °С	Конечная толщина изделия, см
0,15	2,75	10	250	0,30
0,30	3,50	10	250	0,63
0,63	3,50	10	205	1,27
1,27	8,00	10	205	2,84
1,90	15,00	30	175	3,96
2,54	21,00	30	175	5,33
3,81	25,00	60	150	8,56
5,08	43,00	60	150	12,10

Прессование обычно проводят в течение 5—10 мин при 130 °С, т. е. тогда, когда начинается разложение порообразователя. Затем температуру быстро повышают до 150—160 °С и поддерживают 10—20 мин. Эта температура необходима для завершения вулканизации. Если прессовое оборудование снабжено теплоизоляционными прокладками, требуемая температура достигается быстрее.

Прессованные изделия лучше всего вынимать после предварительного охлаждения форм до 80—100 °С, поэтому пресс следует снабдить эффективным охлаждением и, с другой стороны, необходимы мощные нагреватели для быстрого повышения температуры до 130—160 °С.

Для изготовления губчатой резины достаточно давления 0,35—0,5 МПа (3,5—5 кгс/см²).

Получать силиконовые пеновулканизаты можно не только в прессе, но и в закрытой форме в сушилке с горячим воздухом, при этом перед открыванием форму охлаждают, погружая в холодную воду. Плотность изделий равна 0,4—0,8 г/см³.

Двухстадийное прессование под давлением. Перед вспениванием проводится частичная вулканизация в прессе в условиях, применяемых для прессования обычных смесей. Учитывая, что недовулканизованные смеси липкие, применяют прокладки из стеклоткани, обработанные тефлоном. Эти ткани образуют поверхностный слой, облегчающий выемку готового изделия, и обеспечивают при вспенивании однородную структуру. Условия прессования приведены в табл. 14. Они зависят от вулканизирующих средств — обычно необходимо нагревание в течение 2—5 мин при 150 °С. Можно проводить нагревание форм в автоклаве или в термостате.

Таблица 14 Изменение свойств губчатой резины в зависимости от условий обработки

Условия обработки *		Свойства резины **	
время прессования, мин	температура сушки, °С	плотность, г/см ³	твердость по Шору
3	150	0,016	63
3	200	0,011	31
4	200	0,011	35
5	200	0,011	39

* Температура пресса 150 °С; время сушки 10 мин.

** Остаточная деформация 38%.

Прессованные изделия вынимают также после охлаждения, в противном случае после выемки происходит деформация и возможно частичное вспенивание.

На второй стадии вулканизации изделие свободно вспенивается на воздухе в течение 10—15 мин при 130—150 °С. Перед порообразованием заготовку освобождают от формы, конфигурация которой препятствует расширению, и помещают на тканевую припудренную подложку. В процессе порообразования изделия иногда деформируются.

Этот способ делает возможным максимальное использование порообразователя, что приводит к получению изделий с меньшей плотностью (0,2—0,4 г/см³), чем при одностадийном способе.

Способ имеет несколько модификаций. Так, обе стадии вулканизации проводят в одной и той же форме с использованием прокладок из ткани или из теплоизоляционного материала. После окончания прессования (2—5 мин при 150 °С) изоляционную прокладку, толщина которой соответствует желаемой степени вспенивания, вынимают, вместо нее вставляют специальную раму или два боковых металлических вкладыша и вновь проводят прессование в течение 5—30 мин в зависимости от толщины и степени объемного расширения.

Этот способ особенно пригоден для изготовления тонких листов из губчатой резины. Заготовки для прессования с вальцев укладывают на ткань или ацетатную пленку, которая в дальнейшем легко удаляется. Листы большей толщины (около 2,5 см) требуют заготовок большей толщины. Для устранения неровностей поверхности следует провести подпрессовку, с помощью которой получается пластина однородной толщины и удаляется воздух, находящийся под поверхностным слоем смеси. При проведении прессования форму снабжают боковыми прокладками. Верхняя часть прокладочной ткани должна быть меньше формы, чтобы предотвратить ее защемление.

Для получения рулонного материала необходимо соединить отдельные куски однородным швом. Для этого неровные края обрезают и складывают, а отрезанные куски удаляют.

Получение силиконовой пенорезины без применения давления. Вспенивание без применения давления проводится на смесях, свободно уложенных в формы. Этот метод используется прежде всего для шприцованных изделий или вальцованных пленок, вспенивание которых происходит одновременно с вулканизацией в вулканизаторе, в автоклаве или в сушилке.

В табл. 15 приведены условия вулканизации и свойства силиконовой пенорезины, полученной различными методами вулканизации.

Таблица 15 Изменение свойств силиконовой пенорезины в зависимости от условий вулканизации

Условия вулканизации			Свойства вулканизатов		
аппарат	время, мин	температура, °С	плотность, г/см ³	деформационное сопротивление, МПа (кгс/см ²)	остаточная деформация, %
Вулканизатор непрерывного действия с подачей горячего воздуха	2,5	275	0,0065	0,042 (0,42)	—
	1,5	325	0,0085	0,042 (0,42)	—
	1,5	350	0,0085	0,042 (0,42)	—
	0,8	390	0,0085	0,042 (0,42)	—
Сушилка с подачей горячего воздуха	10,0	150	0,0094	0,031 (0,31)	32
		205	0,0076	0,031 (0,31)	
		250	0,0060	0,021 (0,21)	
Автоклав	10,0	135	0,0130	0,042 (0,42)	16
		155	0,0140	0,042 (0,42)	
		165	0,0160	0,053 (0,53)	

Тонкие пленки при вулканизации и порообразовании заметно скручиваются. Это можно предотвратить, поместив пленки между двумя кусками ткани, припудренной наполнителем. Ткань накладывают на смесь таким образом, чтобы воздух по возможности был удален, а при большой площади поверхности изготавливаемого листа ее можно закрепить по краям. Смесь при этом расширяется только в вертикальном направлении и в

результате получаются ровные прочные листы. Без применения ткани ровные листы можно изготовить, если для обеспечения ровной поверхности в ходе порообразования изделие вращается.

При изготовлении толстых листов желательно использовать ровную вальцованную пленку, которую настилают до требуемой толщины. Смесь прессуют холодным способом между тканью, обработанной тефлоном, которую снимают перед порообразованием. Процесс порообразования смеси осуществляется в автоклаве или в сушилке. По истечении одной трети заданного времени вулканизации лист переворачивают и выравнивают. Эту операцию повторяют несколько раз.

Получение губчатых изделий непрерывным способом без применения давления. Вспенивание шприцованных профилей с одновременной вулканизацией проводится в туннельном вертикальном или горизонтальном вулканизаторе с помощью горячего воздуха. При вспенивании необходимо учитывать не только увеличение размеров профиля, но и его продольное расширение, которое составляет 30—60%. В горизонтальных туннельных вулканизаторах в результате этого могут получаться бракованные изделия, так как расширение происходит непосредственно на транспортной ленте, скорость движения которой согласуется со скоростью экструзии материала.

В туннельном вулканизаторе происходит скручивание и деформация профилированных изделий при контакте со стенками. Это можно предотвратить, обеспечив на конце туннельного вулканизатора более высокую скорость движения заготовки вручную или с помощью механического устройства, которое удерживает вулканизуемое изделие в натянутом состоянии. Для стабилизации физико-механических свойств обычно проводится двухстадийная вулканизация, при которой перекись 2,4-дихлорбензоила применяется в комбинации с перекисью дикумила или с какой-либо другой (эти перекиси расходуются главным образом при довулканизации).

В туннельном вулканизаторе следует поддерживать равномерную температуру, обычно в интервале 200—250 °С.

Скорость экструзии зависит от длины туннеля для вулканизации; при длине 3 м оптимальная скорость составляет 1—1,5 м/мин. При более высокой скорости экструзии профильные изделия недовулканизируются, поэтому следует применять установку большей длины или проводить операцию в две стадии: частично завулканизованное профильное изделие раскладывают на сита и проводят вспенивание до конечных размеров последующим нагреванием в сушилке или в довулканизационной камере.

Для вулканизации шприцованных профилей лучше всего применять вертикальные аппараты. Длина туннеля обычно составляет 3 м с тремя нагревательными зонами. Аппараты хорошо зарекомендовали себя для изготовления всех типов губчатых изделий, так как даже изделия сложной формы в них

не деформируются. Это объясняется тем, что скорость движения заготовки в конце туннеля устанавливается с учетом увеличения размеров при вулканизации. Поскольку соединения, выделяющиеся при порообразовании и вулканизации, токсичны, следует обеспечить вентиляцию.

Ниже приведены свойства некоторых типовых смесей, предназначенных для формования (I, II) и экструзии (III, IV) пенистой резины, полученных в различных условиях:

	I	II	III	IV
<i>Состав смеси, ч.</i>				
Силастомер 2452U	100	100	100	100
Дженитрон AZDN	2	1	3	3
Сшивающий агент P-24	1	1	—	0,5
Перкадокс BC 40	3,5	3,5	3,5	3,5
<i>Свойства пенистой резины</i>				
Расширение, %	~300	~200	100—150	150—200
Плотность, г/см³	0,25—0,35	0,35—0,45	0,48—0,6	0,35—0,48
<i>Остаточная деформация сжатия (максимальная), %</i>				
3 дня при 100°С	20	15	10	20
3 дня при 150°С	85	80	15	80

При конструировании форм и мундштуков в экструзионных аппаратах следует учитывать различное давление обрабатываемой массы в разных направлениях в зависимости от формы изделия и конструкции мундштука. Это особенно важно при обработке пористых изделий. Чтобы смесь равномерно выходила из всех частей профиля, используют перегородки, соответствующим образом направляющие поток резиновой смеси через мундштук.

При прессовании и экструзии выделяется большое количество летучих продуктов, поэтому над прессом и вулканизатором устанавливают вентиляционные устройства. При применении туннельных вулканизаторов необходимо обеспечить отсос на входной и выходной частях туннеля. Изделие из пенистой резины перед применением подвергается довулканизации с помощью горячего воздуха.

4.1.7. Довулканизация изделий

Изделия из силиконовых резин могут быть применены в целом ряде областей без довулканизации. Это возможно в тех случаях, когда используется не термостойкость, а другие свойства этих резин или когда температура эксплуатации не превышает 150 °С.

Довулканизация осуществляется путем нагревания изделий с помощью горячего воздуха без применения давления, причем условия ее зависят от предшествующей переработки и желаемых свойств для данной области применения.

Вторую стадию вулканизации проводят по двум причинам. Во-первых, из вулканизатов удаляются летучие, главным образом продукты разложения вулканизирующих агентов, непрореагировавшие циклосилоксаны, порообразователи и влага, адсорбированная на наполнителях. Если эти вещества не удалить, то при эксплуатации в условиях высоких температур, особенно в системах с ограниченным доступом воздуха, происходит деструкция силиконовой резины, вулканизат становится мягким и пористым. Во-вторых, улучшаются физико-механические и диэлектрические свойства резин, особенно при экстремально высоких и низких температурах.

Довулканизацию нельзя заменить увеличением длительности или повышением температуры первой стадии вулканизации. Не подвергать довулканизации можно только смеси с минимальным содержанием непрореагировавшего мономера при определенной структуре полимера и соответствующей вулканизирующей системе, и то лишь в некоторых случаях, например для применения в электротехнике.

4.1.7.1. Оборудование

Довулканизацию проводят в камере, в которой циркулирует горячий воздух. Нагревать камеру следует так, чтобы температуру можно было автоматически регулировать и поддерживать с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Для нагревания применяются электрообогревательные элементы и иногда газовые горелки. Их следует размещать вне пространства камеры для довулканизации, чтобы уменьшить местные перегревы. Под влиянием перегревов или из-за плохой циркуляции воздуха летучие продукты сгорают с образованием белой окиси кремния, которая осаждается на стенках камеры и на изделиях.

Кроме автоматического регулятора температуры сушилка снабжена устройством, регистрирующим изменение температуры, и контрольным автоматическим выключателем, который необходим для того, чтобы в случае выхода из строя регулятора температуры отключить обогрев, предотвратить порчу изделий и предупредить взрыв веществ, выделяющихся при довулканизации. Эта мера особенно необходима при работе с фторсиликоновым каучуком, который при температуре выше 280°C выделяет токсичные вещества.

В камере для довулканизации необходимо обеспечить эффективную внутреннюю циркуляцию воздуха. Летучие вещества выделяются в больших количествах особенно в начале довулканизации, и для обеспечения безопасности производства в камере необходимо поддерживать кратность обмена воздуха 3—5 в 1 мин. По этим же соображениям довулканизацию начинают при более низких температурах. Изделия, вулканизованные паром, содержат влагу, поэтому их прежде всего сушат в те-

чение 1 ч при 100°C , в противном случае они становятся пористыми и в результате реакции гидролиза происходит деструкция.

Циркуляция должна быть горизонтальной, а не вертикальной, так как изделия укладывают на горизонтальные решетки с тонкой металлической сеткой или покрытые стеклотканью, чтобы на них не оставалось следов от решетки. Срок службы ткани можно увеличить, пропитав ее дисперсией резиновой смеси. Изделия укладываются каждое в отдельности так, чтобы они не деформировались.

Пространство камеры обычно снабжено аварийным выключателем, который отключает обогрев, как только останавливается вентилятор, предназначенный для обмена воздуха.

Производительность камеры. На основании данных испытаний на взрывоопасность, полученных при довулканизации силиконовой резины при 250°C , была установлена зависимость между массой изделий из силиконовой резины в единице объема и обменом воздуха в минуту. Воздухообмен необходим не только по соображениям безопасности, но и потому, что в среде продуктов, выделяющихся при вулканизации, ухудшаются свойства вулканизатов. Таким образом, если известны объем камеры и мощность вентилятора, можно определить максимальную производительность для оборудования каждого типа камеры или лабораторной сушилки.

Устройство камеры для проведения довулканизации определяется формой и типом изделий. Мелкие изделия складывают на откидные решетки, помещенные на тележку, с которой можно въезжать в камеру, и таким образом быстро менять изделия при непрерывном процессе.

Кабели или провода наматывают на металлические бобины так, чтобы они соприкасались в четырех точках, и припудривают тальком. Рукава и профили, свернутые пучками или спиралями, складывают свободно.

Перед довулканизацией необходимо удалить из изделий воспламеняющиеся продукты, такие, как ткань, бумага, дерево, полиэтилен или какие-либо органические материалы.

4.1.7.2. Условия довулканизации

Время и температура довулканизации, особенно стадии нагрева, определяются температурой, при которой изделие будет эксплуатироваться, комплексом свойств, необходимых для эксплуатации изделий, толщиной или формой изделия и условиями первой стадии вулканизации.

При определении продолжительности довулканизации резинометаллических изделий следует, например, принимать во внимание, что слой резины с одной или с обеих сторон закрыт металлом.

Условия процесса указаны в табл. 16. Данные, приведенные в этой таблице, получены на основании изучения свойств

Таблица 16

Условия вулканизации изделий различной толщины с разными перекисями

Условия вулканизации	Перекись ди- <i>трет</i> -бутила или 2,5-диметил-2,5-ди(<i>трет</i> -бутилперокси)гексан (170° C)		Перекись 2,4-дихлорбензоила (125° C)		
	ViSi	PhSi	ViSi	ViPhSi	Si, PhSi
Толщина изделия до 3 мм					
Время вулканизации, мин	10	10	5	5	5
Время довулканизации, ч					
200 °C	—	24	—	—	—
250 °C	24	0	24	4	24
Толщина изделия до 6 мм					
Время вулканизации, мин	15	15	10	10	10
Время довулканизации, ч					
150 °C	1	1	4	4	4
200 °C	0	24	0	4	4
250 °C	24	0	24	4	24
Толщина изделия до 12 мм					
Время вулканизации, мин	20	20	20	20	20
Время довулканизации, ч					
150 °C	4	4	4	8	8
200 °C	—	—	16	24	16
250 °C	24	4	24	4	24
Толщина изделия до 18 мм					
Время вулканизации, мин	30	30	30	30	30
Время довулканизации, ч					
150 °C	4	4	8	16	24
200 °C	8	8	24	24	24
225 °C	8	8	24	32	32
250 °C	24	4	24	4	24
Толщина изделия до 25 мм					
Время вулканизации, мин	40	40	40	40	40
Время довулканизации, ч					
125 °C	—	—	4	8	8
150 °C	4	4	24	32	24
175 °C	—	—	—	32	32
200 °C	16	16	32	32	32
225 °C	24	24	32	48	48
250 °C	24	4	24	4	24

Продолжение

Условия вулканизации	Перекись ди- <i>трет</i> -бутила или 2,5-диметил-2,5-ди(<i>трет</i> -бутилперокси)гексан (170° C)		Перекись 2,4-дихлорбензоила (125° C)		
	ViSi	PhSi	ViSi	ViPhSi	Si, PhSi
Толщина изделия до 30 мм					
Время вулканизации, мин	50	50	—	—	—
Время довулканизации, ч					
150 °C	8	8	—	—	—
200 °C	24	24	—	—	—
225 °C	24	24	—	—	—
250 °C	24	4	—	—	—
Толщина изделия до 40 мм и более					
Время вулканизации, мин	60	60	—	—	—
Время довулканизации, ч					
150 °C	8	8	—	—	—
200 °C	24	24	—	—	—
225 °C	24	24	—	—	—
250 °C	24	4	—	—	—

листовых материалов. При работе с изделиями неправильной формы следует исходить из толщины изделия в самой широкой его части. Таблица составлена с учетом типа полимера, на основе которого изготовлена смесь. Вообще считается, что довулканизацию изделий следует проводить при конечной температуре на 25 °C выше температуры эксплуатации изделий.

При довулканизации следует уделять особое внимание изделиям, которые будут эксплуатироваться в закрытом пространстве. При изготовлении толстостенных изделий необходим контроль довулканизации; для этого проводят довулканизацию нескольких изделий, затем их разрезают и измеряют твердость в середине. Установлено, что внутренняя часть изделия в начале нагревания размягчается в результате набухания под действием летучих продуктов, а затем постепенно затвердевает. В табл. 16 приведены условия довулканизации изделий, вулканизация которых проводилась с помощью избирательно действующих перекисей, таких, как перекись дикумила, перекись ди-*трет*-бутила или 2,5-диметил-2,5-ди(*трет*-бутилперокси)гексана, и изделий, вулканизованных перекисью 2,4-дихлорбензоила или перекисью бензоила.

4.1.8. Маркировка изделий

Изделия маркируются, чтобы можно было отличить одни изделия от других, например провода от изоляционных труб, или из конструктивных соображений, например

у изоляционной самослипающейся ленты маркируется поверхность, предназначенная для перекрытия ленты при намотке.

Для маркировки применяется дисперсия смеси силиконового каучука соответствующего цвета, вулканизирующаяся при нагревании, или пасты, вулканизирующиеся при температуре окружающей среды.

4.2. ПЕРЕРАБОТКА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВЫХ КАУЧУКОВ, ВУЛКАНИЗУЮЩИХСЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Смеси на основе силиконовых каучуков, вулканизирующихся при комнатной температуре, выпускаются в виде одно- и двухкомпонентных составов.

Однокомпонентные смеси обычно поставляются в тубах различных размеров, пистолетных вкладышах или барабанах. Наряду с основным силиконовым полимером и наполнителями смесь содержит сшивающий агент с автокаталитическим действием, который вулканизует смесь при воздействии влаги воздуха.

Двухкомпонентные смеси состоят из двух или более компонентов, которые перед применением необходимо смешать. Основой является кремнийорганическая смесь сама по себе или содержащая еще один компонент — сшивающий агент или катализатор. Второй компонент состоит из сшивающего агента и катализатора, поставляемых либо порознь, либо, чаще всего, в виде смеси в соответствующем соотношении. Если один из компонентов уже присутствует в кремнийорганической смеси, то второй содержит только одно вещество, дополняющее необходимую вулканизирующую систему.

4.2.1. Переработка однокомпонентных смесей

Однокомпонентные смеси на основе силиконового каучука хранятся в тубах, пистолетных вкладышах или барабанах, из которых они под действием избыточного давления через пистолет выдавливаются на обработанную поверхность. Пастообразная консистенция этих смесей (замазок) выбирается так, чтобы их можно было легко выдавливать и чтобы после выдавливания смесь не растекалась. После нанесения на субстрат ее выравнивают шпателем для получения гладкой поверхности.

Поскольку сразу же после выдавливания замазки под действием влаги воздуха начинается реакция вулканизации, замазку следует применять непосредственно там, где она будет использоваться, т. е. для склеивания силиконовых резин друг с другом, герметизации, покрытия электроизоляции, пропитки ткани, ремонта кабелей, уплотнения вводов электрических проводов и электронного оборудования, изготовления различных

Таблица 17 Однокомпонентные составы, выпускаемые фирмой «Рон-Пуленк»

Свойства	CAF 1	CAF 1 (жидкий)	Смесь 10 538	CAF 3	CAF 3	CAF 4	CAF 4	CAF 4-60	CAF 5	CAF 6
Цвет	Красный	Красный	Серый	Прозрачный	Прозрачный	Белый	Белый	Серый	Желтый	Черный
Плотность при 20 °C, г/см ³	1,17	1,12	1,16	1,03	1,00	1,13	1,05	1,25	1,13	1,13
Вязкость, мПа·с (сСт)	0,25 (250 000)	0,06 (60 000)	0,175 (175 000)	0,15 (150 000)	2,0 (2 000 000)	0,175 (175 000)	2,0 (2 000 000)	0,11 (110 000)	0,175 (175 000)	0,175 (175 000)
Твердость по Шору	50	50	46	35	37	45	31	65	45	45
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²)	4,5 (45)	3,5 (35)	3,5 (35)	1,5 (15)	3,5 (35)	3,5 (35)	2,5 (25)	4,5 (45)	3,5 (35)	3,5 (35)
Относительное удлинение, %	250	200	265	300	400	275	450	150	275	275
Напряжение при 100% удлинении, МПа (кгс/см ²)	1,8 (18)	1,8 (18)	1 (10)	0,5 (5)	0,9 (9)	1,3 (13)	0,6 (6)	4,5 (45)	1,3 (13)	1,3 (13)
Сопротивление раздиру, Н/м (кгс/см)	0,5 (5)	0,3 (3)	0,4 (4)	0,4 (4)	0,8 (8)	0,5 (5)	0,65 (6,5)	0,9 (8)	0,5 (5)	0,5 (5)
Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	2,8	2,8	2,9	2,7	2,8	2,8	2,9	2,9	2,8	2,9
Электрическая прочность, МВ/м, или кВ/мм	19	19	16	19	16	21	16	19	16	20
Удельное поверхностное сопротивление, Ом	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹⁵	5 · 10 ¹⁴	10 ¹⁵	2 · 10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁵	5 · 10 ¹⁵
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	3 · 10 ⁻³	2,8 · 10 ⁻³	4,4 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	1,8 · 10 ⁻³	4,2 · 10 ⁻³	4,2 · 10 ⁻³	3,2 · 10 ⁻³

форм и, главным образом, при применении в качестве шпатлевочной замазки в строительной промышленности.

Перечень однокомпонентных смесей ВНТ, выпускаемых фирмой «Рон-Пуленк», дан в табл. 17. Однокомпонентные составы можно подразделить на три группы: 1) шпатлевочные замазки для применения в строительстве; 2) конструкционные замазки для применения в технике и в строительстве; 3) адгезивные замазки для соединения различных материалов.

4.2.1.1. Применение шпатлевочных замазок

Шпатлевочные замазки наносятся непосредственно из туб, пистолетных вкладок или путем предварительного выдавливания из барабанов в шпатлевочные пистолеты с последующим использованием. При этом материал не требует предварительной обработки. Их можно наносить при низких и высоких температурах на чистые, сухие поверхности. Если на поверхности имеются обледенения или загрязнения, перед шпатлевкой их следует удалить механически или с помощью растворителей. Эта операция необходима, иначе нанесенные покрытия при расширении конструкций могут отделиться от поверхности, так как адгезия этих замазок ниже их когезии.

Замазки имеют низкий модуль эластичности; это мягкие и эластичные продукты с твердостью по Шору 25—50. При их применении допускается сжатие и расширение шва на 50% от его первоначальной ширины. Некоторые типы строительных замазок, например адгезив 780 фирмы «Дау Корнинг», имеют отличную адгезию ко многим строительным материалам, например к бетону, жароупорной кладке, кирпичу, камню, дереву, стеклу, керамике, алюминию, бронзе, нержавеющей стали, меди и латуни. Кроме шпатлевки расширительных швов в бетонных конструкциях замазка предназначена для герметизации стальных, алюминиевых и деревянных рам, световых фонарей, для уплотнения двойных стекол и т. п.

Для того чтобы замазка хорошо выполняла свои функции, необходимо придерживаться определенных конструктивных и технологических принципов. Так, при конструировании шовных изделий необходимо учитывать следующие моменты.

Деформационные свойства замазки. Гибкое соединение при расширении испытывает растягивающие, сжимающие или сдвиговые усилия, которые не должны превышать определенных пределов, в противном случае может произойти отрыв от поверхности материала или разрыв самого адгезива. Практика показала, что важное значение имеет соотношение между шириной, глубиной и формой шва и предполагаемой деформацией, которая определяется размерами конструкций и их тепловым расширением.

Ширина шва. Чем шире шов, тем меньше его внутреннее напряжение и нагрузка в месте соединения. Рекомендуется ширина в пределах 1,5—25 мм.

Глубина шва. Чем больше соединяемая поверхность или глубина шва, тем больше деформационное напряжение гибкого шва. Поэтому необходимо выбрать определенное сечение, которое будет легко деформироваться. Рекомендуется глубина шва в пределах 1,5—10 мм. Большая глубина нежелательна, так как вулканизация у толстостенных изделий продолжается очень долго.

Соотношение между шириной и глубиной шва. Глубина всегда должна быть меньше ширины. В правильно спроектированных швах глубина составляет приблизительно половину ширины, а у широких швов она еще меньше.

Форма шва. Поверхности шва должны быть вогнутыми, так как в этом случае их площадь больше, а шов с меньшим поперечным сечением легко поддается деформации. Чтобы получить такую конфигурацию шва, используют соответствующие подложки закругленной формы и замазку разравнивают формовым шпателем сразу же после выдавливания в швы. Подложка для шва должна также улучшить соединение резины со строительными материалами и, таким образом, обеспечить более высокую стойкость шва к деформациям сдвига.

При расчете предполагаемого диапазона усадки следует иметь в виду, что ее величина не должна превышать 50% общей ширины шва.

Швы делают там, где к ним возможен доступ и их можно осмотреть, очистить и отремонтировать. Они менее износостойки к структурному разрушению. Поэтому замазки менее пригодны для шпатлевки горизонтальных полов, дорог, соединений, расположенных уступами, и там, где в швы может проникнуть вода.

На швы из силиконового каучука не рекомендуется наносить покрытия, так как твердые пленки при деформации трескаются, а другие гибкие резиновые покрытия на силиконовой резине не держатся. Поскольку силиконовые смеси можно окрасить в светлые тона, желательно применять замазки нужного цвета.

Шпатлевочную замазку нельзя наносить на материалы, которые ранее пропитывались маслами и растворителями, например на дерево, пропитанное олифой, и некоторые виды уплотнений из каучуков или пластмасс, содержащих пластификаторы. Замазка неприменима в замкнутых пространствах, так как для ее вулканизации необходима атмосферная влага.

Обработка соединяемых поверхностей. Замазку следует наносить только на чистые и сухие поверхности. Поэтому как старые, так и новые поверхности перед нанесением замазки необходимо тщательно очистить.

Новые поверхности прежде всего промывают растворителем с помощью щетки, смоченной в чистом растворителе, например в ксилоле, толуоле или метилэтилкетоне. Не следует для промывки применять растворы мыла в воде или детергенты, так как это приводит к ухудшению адгезии. Очистка растворителем имеет исключительно большое значение, ввиду того что новые

строительные материалы иногда снабжают защитным антикоррозионным покрытием или масляной пленкой.

При соединении с бетоном на поверхность попадают различные примеси из бетона и вещества, применяемые для облегчения отделения от форм. Эти продукты с цементом образуют твердую корку, которая легко отделяется от основы и крошится. Поэтому поверхность необходимо механически очистить, например, опиливанием или шлифованием до твердого материала.

С поверхности удаляют пыль и загрязнения и места будущих швов очищают растворителем, например метилэтилкетон, протирая их смоченной тряпкой. Лучше всего испытать адгезию на практике и, если она низкая, покрытия наносить с применением подслоев. После сушки, продолжительность которой указана в проспектах для отдельных праймеров (обычно 30 мин), наносится замазка.

Со старых поверхностей удаляют остатки извести и поверхностные загрязнения. С металлических конструкций с помощью проволочной щетки снимают прокорродировавший металл или покрытые лаком поверхности, пока не покажется нижний слой материала. Удаляют также выветрившуюся штукатурку до появления прочной основы.

После механической очистки струей воздуха удаляют пыль и, наконец, очищают растворителем. Далее поступают так же, как с новыми поверхностями.

Нанесение связующих средств. На очищенные поверхности для улучшения адгезии часто наносят силиконовые праймеры. Последние представляют собой разбавленные жидкости, которые на воздухе гидролизуются и становятся непригодными для применения. Поэтому емкости с праймерами хранят на складе закрытыми, а при работе открывают и отливают их ровно столько, сколько хватило бы на 10—20 мин работы. Если при нанесении слоя наблюдается помутнение, остаток лучше вылить и налить новый праймер. Кистью наносят столько жидкости, чтобы смочить соединяемую поверхность, и праймеру дают подсохнуть в течение определенного времени (см. табл. 12).

Праймеры горючи, поэтому необходимо соблюдать меры предосторожности, главным образом обеспечить эффективную вентиляцию рабочего помещения и не допускать контакта с огнем, электрическими искрами и тепловым излучением.

К поверхностям, на которые нанесен слой праймера, не следует прикасаться, так как следы жира ухудшают адгезию.

Обработка поверхностей шва. Если шов слишком глубокий, его дополнительно уплотняют механически стеклотканью или шнуром, пенным ПВХ или полиуретаном, тиколовыми замазками, пенным полиэтиленом, металлическим волокном, фольгой или же джутом. Можно также использовать резиновые профили. Неприменимы материалы, из которых диффундируют жиры или растворители, такие, как асфальт, смола, ткани и шнуры, пропитанные маслом, и т. п. После уплотнения шва

указанными материалами накладывают специальные ленты, главным образом для обеспечения вогнутой формы шва, необходимой для правильной эксплуатации шва при расширении. Применяются ленты, изготовленные из полиэтилена, импрегнированной бумаги, металлической фольги. Следует провести испытания с лентами из бутылкаучука и хлоропренового каучука.

Эстетичный внешний вид можно придать шву с помощью защитных лент, которые накладывают на лицевые поверхности с обеих сторон шва и тем самым сглаживают острые линии. Защитные ленты могут применяться и с другой целью, например чтобы избежать трудоемких операций по очистке пористых поверхностей шва. Ленты накладывают только после нанесения связующих средств. Перед началом вулканизации ленты рекомендуется снять, в противном случае они удаляются с большим трудом и при этом можно повредить край шва.

Если связующие средства не применяются, замазку следует наносить на чистые и сухие поверхности. В условиях сырой погоды и низких температур поверхности материалов, особенно металлов, становятся влажными или покрываются коркой льда. Поэтому их следует очистить ватой либо куском ткани или горячим воздухом. Замазку можно наносить при любой погоде, на солнце и в тени, на морозе и в условиях тропической жары, при этом следует соблюдать определенные правила.

1. Для нанесения жидких составов применяют специальный пистолет.

2. Силиконовую замазку наносят тем же способом, что и другие виды замазок. Так как эта замазка менее твердая, то при работе можно применять умеренное давление, приблизительно 0,2 МПа (2 кгс/см²). Замазка не стекает и может наноситься на вертикальные поверхности или на потолок.

3. Целесообразно замазку выдавливать через мундштук, ширина которого соответствует ширине шва; так лучше заполняется пространство и обеспечивается образование вогнутой формы шва, кромки получаются ровные и замазка хорошо заполняет полость шва. Замазку необходимо накладывать ровным слоем, так как она не растекается под действием собственного веса даже с течением времени. Угол наклона пистолета должен составлять 45°.

4. Спустя 10—15 мин после выдавливания замазки на поверхности образуется тонкая пленка, толщина которой с течением времени постепенно возрастает в результате вулканизации под действием влаги воздуха. Слой толщиной 6 мм при контакте с воздухом с обеих сторон завулканизовывается через 12 ч, но оптимальные результаты достигаются через 48 ч.

5. Частично израсходованные тубы можно закрыть и использовать на следующий день, удалив образующуюся на выходе тубы пробку из завулканизовавшегося продукта.

С гладких поверхностей избыток замазки лучше всего удалить до вулканизации с помощью растворителя, например

ксилола. На пористых поверхностях замазку сначала следует завулканизовать, а затем удалить избыток механическим путем.

Если применяется защитная лента, то, не дожидаясь окончания вулканизации, поверхность приглаживают шпателем по возможности однократным плавным движением. Иногда, например при нанесении композиции на фигурные поверхности, для разглаживания применяют кисть с тонкой щетиной, смоченной в растворителе.

Защитные ленты удаляют, когда замазка еще пластична, иначе они снимаются вместе с тонким слоем замазки, при этом остается грубая поверхность шва.

Расход материалов. Связующие средства расходуются на пористых поверхностях в больших количествах, чем на гладких, таких, как стекло или металлы. Вообще, можно считать, что на 1 л замазки расходуется приблизительно 0,25 л связующего средства (табл. 18).

Таблица 18 Ориентировочный расход шпатлевочной замазки

Глубина шва, мм	Длина шва (м) при использовании 1 л замазки при ширине шва							
	1,5 мм	3,0 мм	6,0 мм	9,0 мм	12,0 мм	15,0 мм	20,0 мм	25,0 мм
1,5	390	190	96	65	48	40	32	24
3,0	—	96	48	32	24	20	16	12
4,5	—	—	32	21	16	13	11	8
6,0	—	—	24	16	12	10	8	6
10,0	—	—	—	11	8	6	5	4

В зависимости от природы соединяемых материалов применяют различные типы замазок; например, для непористых поверхностей используют наиболее клейкие замазки, так же как для пластмасс или легких сплавов. При небольших деформирующих усилиях нет необходимости в применении связующих средств, при условии, что поверхность тщательно очищена растворителями, предпочтительно ацетоном или метилэтилкетонем. Если возможны большие деформации сдвига, после очистки применяют связующие средства, которые обеспечивают требуемую адгезию.

Применение замазки. Шпатлевочные замазки используют для уплотнения листового стекла и окон в деревянных или металлических рамах, стеклянных или керамических облицовках металлических рам, для уплотнения кабелей, при уплотнении стен, для шпатлевания швов, уплотнения различных соединений при шпатлевании канализации, уплотнения разнородных материалов и т. п. В строительстве шпатлевочные замазки применяют для уплотнения и шпатлевки мостов, шоссе, дорог,

лотин, каналов, взлетных полос, бассейнов, трубопроводов для кабелей, отводящих трубопроводов и др.

Во всех указанных областях применения замазки хорошо держатся на стекле и керамике, если последние хорошо очищены.

Удовлетворительная адгезия достигается на металлах, например на легких сплавах и нержавеющей стали; на других материалах лучше применять грунтовку.

В некоторых конструкциях, наоборот, при взаимозаменяемом уплотнении не требуется адгезии. В этом случае поверхности протирают 2—3%-ным раствором детергента или 5%-ным раствором мыла в воде. После сушки производится уплотнение.

Время вулканизации, необходимое для того, чтобы определенная толщина завулканизовалась по всему объему, зависит от относительной влажности и от температуры воздуха.

4.2.1.2. Применение конструкционных и адгезивных замазок

С конструкционными замазками (см. табл. 17) обращаются так же, как со шпатлевочными. Их выдавливают из туб непосредственно при применении. Замазки подразделяются по твердости вулканизатов, стойкости к химическим веществам и растворителям (если применяются фторсиликоновые полимеры, вулканизирующиеся при комнатной температуре). Некоторые типы замазок отличаются хорошими электроизоляционными свойствами и применяются для ремонта поврежденных кабелей или в электронике для защиты деталей. Если требуется хорошая адгезия вулканизатов к поверхностям, то используют соответствующие связующие.

Жизнеспособность конструкционных замазок такая же, как у шпатлевочных: 10—20 мин в зависимости от относительной влажности воздуха. Свойства вулканизатов стабилизируются по истечении 24 ч и более в зависимости от толщины нанесенного слоя.

Большинство типов замазок вулканизируются с помощью метилтриацетоксисилана; последний при вулканизации постепенно разлагается с образованием уксусной кислоты, характерный запах которой исчезает с окончанием вулканизации.

Адгезивные замазки применяются в тех случаях, когда на субстрат нельзя нанести связующие средства из-за присутствия в них растворителя, который вызывает разложение субстрата, например некоторых пластмасс.

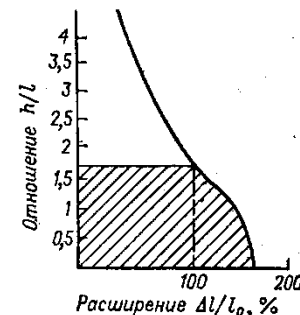


Рис. 13. Влияние размеров шва на его деформацию.

На рис. 13 показана взаимосвязь между размерами шва, т. е. соотношением между глубиной h и шириной l_0 и его деформируемостью. Приведены значения $\Delta l/l_0$ при усадке составной конструкции до того, как произойдет отрыв соединенных поверхностей. Заштрихованная область дает наиболее подходящие размеры шва с коэффициентом надежности 2. Как следует из рисунка, соответствующее уплотнение обеспечивается там, где глубина шва находится в определенном отношении к ширине: узкий глубокий шов безусловно не годится.

Изготовление обренинных валков. Простота применения однокомпонентных смесей ВНТ делает возможным использование простой техники обренивания металлических валков и, главным образом, их ремонта. Для обренинных валков можно применять однокомпонентные смеси различной твердости и прочности при разрыве в зависимости от назначения валков.

Резиновая смесь наносится на металлический цилиндр на оборудовании типа токарного станка, вал которого вращается с частотой приблизительно 50 об/мин. Замазка наносится с помощью специального суппорта, который перемещается с одного конца на другой со скоростью 9—10 см/мин. Замазка поступает из бункера, откуда она подается наконечником пистолета под действием давления. Можно также применять напорные патроны с замазкой, помещенные в зажимные приспособления.

Прежде всего на очищенный вал наносят подходящий праймер. Для ускорения вулканизации, которая при нормальных условиях продолжалась бы очень долго, валки нагревают с помощью инфракрасных трубок, расположенных за валом таким образом, чтобы температура поверхности составляла 50—60°C. Толщина одного слоя колеблется от 0,3 до 0,5 мм, а общая толщина нанесенного слоя обычно не превышает 3 см. Наиболее часто наносится слой толщиной 1—2 см.

Обренинные валки благодаря хорошей теплостойкости вулканизатов могут работать при температурах до 230°C и максимальном давлении 0,6 МПа (6 кгс/см²).

Пропитка ткани. Преимущество пропитки ткани однокомпонентными смесями ВНТ состоит в том, что можно работать без растворителей, используя сравнительно простое оборудование. Такими смесями можно пропитывать ткань и изоляционные трубки из стеклоткани.

Основной предпосылкой для применения описанной выше технологии нанесения замазки является обеспечение достаточного времени для вулканизации.

На ткань из синтетических волокон перед обработкой следует нанести пропиточный состав со связующими средствами подобно тому, как это делают при нанесении каучуковых дисперсий.

Вулканизацию можно ускорить, проводя ее в колонне, где при 110—115°C она продолжается 5 мин при толщине слоя 0,2—0,3 мм. Если толщина слоя превышает 0,5 мм, то вулкани-

зацию проводят при 125°C около 5 мин. Для пропитки можно также применять намазочные машины, используемые при про-резинивании ткани.

Ткань, пропитанная однокомпонентными смесями, находит применение главным образом при переработке паст ПВХ и в качестве упаковочного материала, когда используются ее превосходные антиадгезионные свойства. Благодаря этому же свойству ее применяют при работе с клейкими материалами, для изготовления мембран и в больницах в качестве хорошо стерилизующихся пленок.

4.2.2. Переработка двухкомпонентных смесей

Различные типы двухкомпонентных смесей на основе силиконовых каучуков ВНТ, поступающие на переработку, различаются между собой главным образом по требуемым технологическим свойствам, причем вулканизаты на основе отдельных типов смесей мало отличаются друг от друга по физико-механическим свойствам, не считая твердости. Поставляемые смеси имеют различную вязкость и ограниченный срок хранения; отдельно поставляются соответствующие вулканизирующие агенты и катализаторы, которые смешиваются в определенных соотношениях и концентрациях по желанию потребителей; от этих соотношений зависит главным образом время, на

Таблица 19 Свойства двухкомпонентных смесей, изготовляемых на химических заводах «Синтезия», г. Колин

Свойства	N 1510	N 1522	N 1725	N 1824
Вязкость, Па·с (сП) . .	8—12 (8 000— 12 000)	24—28 (24 000— 28 000)	320—380 (320 000— 380 000)	40—80 (40 000— 80 000)
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²)	3—4 (30—40)	2,5—3,5 (25—35)	3—4 (30—40)	3—4,5 (30—45)
Относительное удлине- ние, %	130—150	100—130	80—100	40—70
Твердость по Шору . .	40—50	50—55	60—65	80—85
Усадка, %	0,5—2	1—2	1—1,5	0,5—1
Плотность, г/см ³	1,18—1,23	1,20—1,25	1,17—1,22	1,25—1,30
Электрическая проч- ность, МВ/м, или кВ/мм	10 ⁻¹³	10 ⁻¹³	10 ⁻¹³	10 ⁻¹³
Удельное объемное со- противление, Ом·м . .	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁴
Диэлектрическая про- ницаемость при 1 МГц	3,2—3,5	3,0—3,4	2,8—3,2	2,5—3,1
Тангенс угла диэлект- рических потерь при 1 МГц	(6—8)·10 ⁻³	(5—7)·10 ⁻³	(4—7)·10 ⁻³	(4—6)·10 ⁻³

протяжении которого смесь способна обрабатываться. Оно колеблется от нескольких минут до десятков часов.

Типы смесей, выпускаемых химическими заводами в г. Колоне, и их свойства приведены в табл. 19.

Порядок работы при применении двухкомпонентных смесей ВНТ одинаков для всех типов. Можно выделить пять основных операций.

1. Выбор подходящего материала с точки зрения технологических свойств, независимо от того, имеется ли в виду заливка или шпатлевание, и определение типа и количества вулканизирующего агента в соответствии с предполагаемым временем обрабатываемости смесей. Подготовка всех вспомогательных инструментов и оборудования.

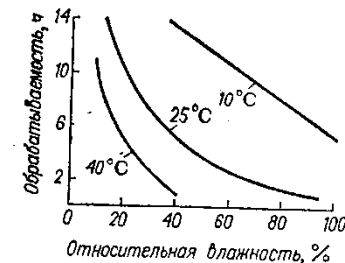


Рис. 14. Зависимость времени обрабатываемости от относительной влажности и температуры вулканизации.

2. При заливке различных деталей, которые должны обладать адгезией к каучуку, проводится предварительная обработка поверхностей, т. е. их очистка и нанесение связующих средств с последующей сушкой.

3. Смешение основы с вулканизирующими агентами и катализаторами, деаэрация смеси перед применением.

4. Собственно нанесение резиновых смесей с применением соответствующей техники, например заливки, напыления, шпатлевания, окунания, пропитки и т. п.

5. Вулканизация при обычной температуре в камере высокого давления или при повышенной температуре в зависимости от вулканизирующей системы.

В соответствии с техникой обработки выбирается смесь подходящей вязкости. Чаще всего применяются смеси с вязкостью в диапазоне 10—20 Па·с (10 000—20 000 сП), которые можно заливать и наносить шпателем. Для пропитки или заливки форм с мелкими деталями при высоких требованиях к точности воспроизведения берутся пасты с вязкостью ниже 10 Па·с (10 000 сП). Для нанесения шпателем или кистью пригодны смеси с вязкостью 100—200 Па·с (100 000—200 000 сП), предназначенные для покрытий.

Время отверждения зависит от относительной влажности атмосферы, так как вулканизация происходит за счет гидролиза вулканизирующих агентов и их последующей конденсации. Скорость вулканизации зависит главным образом от концентрации катализатора и природы вулканизирующих агентов; некоторые типы смесей, например масса для слепков в зубоврачебном деле, вулканизируются за несколько минут, тогда как другие об-

рабатываются в течение целой смены и вулканизируются через 8 ч и более.

Скорость вулканизации зависит от температуры; охлаждением можно повысить жизнеспособность смеси, нагреванием — ускорить вулканизацию (рис. 14).

Время обрабатываемости можно продлить, добавив в смесь уксусную кислоту. Влияние уксусной кислоты на вулканизацию двухкомпонентных смесей приведено ниже*:

Добавка уксусной кислоты, %	Без добавки	0,5	1,0	2,0
Время обрабатываемости, мин	20	45	80	150

Чаще всего смеси применяются для заливки электронных деталей, для получения защитного покрытия на различных деталях и конструктивных комплексах напылением или окунанием, для получения отливок из гипса, пластмасс, воска или низкоплавких металлов.

4.2.2.1. Заливка электронных деталей

Выпускаемые двухкомпонентные прозрачные заливочные смеси различаются по качеству; обычно они затвердевают при комнатной температуре. Смеси имеют высокую вязкость и предназначены прежде всего для заливки электрических схем, где они обволакивают мельчайшие детали. Прозрачность этого материала позволяет легко обнаружить поврежденные детали и заменить их. Острым инструментом вырезают часть заливочной массы, заменяют или ремонтируют деталь и участок, с которого была удалена заливочная смесь, вновь заполняют свежеприготовленной заливочной смесью, которая, вулканизуясь, прекрасно соединяется со старым материалом.

Вулканизат очень упругий и защищает конструкцию от ударов и вибраций, кроме того, он имеет отличные электроизоляционные, главным образом диэлектрические, свойства.

4.2.2.2. Изготовление форм для отливок

Порядок работы при применении литьевых смесей для покрытий будет показан на примере изготовления гибких форм для получения отливок из гипса или пластмасс при размножении технических деталей или художественных изделий. Формы могут также служить для изготовления восковых стержней, применяемых при литье металлов. Так как силиконовые резины термостойки, низкоплавкие металлы можно заливать непосредственно в силиконовые формы.

Благодаря тому что смеси обладают антиадгезионными свойствами, отделение отливок от форм не требует применения разделительных составов, которые обычно приготавливают на

* Приведенные данные относятся к смеси силопрен — паста К-1 с добавкой катализатора КА фирмы «Байер».

основе восков и поэтому стирают тонкий рисунок и контуры формы.

Из литьевых пластмасс в гибкие силиконовые формы можно заливать эпоксидные, полиэфирные, акриловые смолы и ПВХ.

Изготовление модели. Модель можно изготовить из любого материала, например дерева, гипса, воска, мыла, металла, стекла, глины или пластмасс (эпоксидных смол, полиэфиров, акрилатов), а также из различных типов каучуков, пластифицированного или твердого ПВХ, желатины и т. п. Поскольку смеси воспроизводят тончайшую структуру, например отпечатки паль-

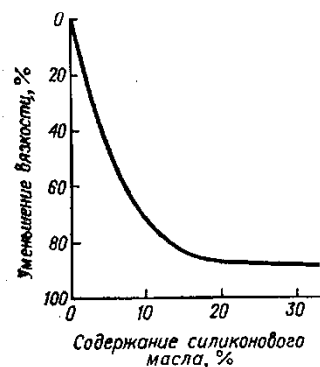


Рис. 15. Влияние добавки силиконового масла на вязкость смеси.

цет, поверхность опытного образца следует очистить, обезжирить или отполировать. Из складок поверхности нужно удалить остатки загрязнений и пыли продуванием воздуха.

Выбор и обработка смесей. Основная смесь выбирается из числа смесей, легко поддающихся отливке, при этом она должна иметь такую вязкость, которая бы позволила проводить деаэрацию по возможности в нормальных условиях. Поскольку с повышением вязкости физико-механические свойства смесей обычно улучшаются, предпочтительны более вязкие смеси. Ассортимент выпускаемых смесей включает смеси самой различной вязкости, которые можно смешивать друг с другом или же разбавлять силиконовым маслом. Последнее значительно снижает вязкость смесей (рис. 15), при этом время их обрабатываемости несколько увеличивается, а физико-механические свойства при низких концентрациях разбавителя изменяются мало.

Самым хорошим разбавителем является силиконовое масло с вязкостью 1000—1200 мПа·с, или сП.

Смешение вулканизирующих ингредиентов. Согласно существующим инструкциям по обработке следует выбрать подходящую концентрацию вулканизирующих ингредиентов. Так, для лупрена N 1522 поставляется катализатор С-21, который содержит также сшивающий компонент. Влияние концентрации этого катализатора на жизнеспособность смеси описано в разделе 3.3. Минимальная концентрация, необходимая для обеспечения определенных физико-механических свойств, составляет 1 ч на 100 ч. каучука, а максимальная — 5 ч. В соответствии с предполагаемым временем работы со смесью выбирают концентрацию, и к рассчитанному отвешенному количеству каучука добавляют отвешенное или отмеренное количество жидкого катализатора. Точное взвешивание отдельных компонентов позволяет избе-

жать недовулканизации форм и, следовательно, получения форм с низкими физико-механическими показателями, а также преждевременной вулканизации смеси при отливке, которая привела бы к порче материала.

Катализатор следует хорошо перемешать. Обычно он окрашен, и о гомогенизации можно судить по получению однородной окраски. Смешивают компоненты вручную с помощью шпателя или в краскотерке, желательно в полиэтиленовой емкости, откуда легко удаляются завулканизовавшиеся остатки. Смешение можно также проводить в смесителе или миксере, применяемом в быту.

Рекомендуется провести деаэрацию в вакууме, поскольку смесь содержит пузырьки воздуха. Достаточно взять стеклянный колокол или металлический сосуд с присоединенным водоструйным насосом и поместить туда емкость со смесью. Необходимо учитывать, что смесь вначале вспенивается, и поэтому емкость лучше заполнить только на одну четверть ее высоты. Как только прекратится выделение воздуха из смеси, она принимает первоначальный объем.

Другой способ предотвращения образования пористых вулканизатов состоит в том, что вулканизацию смеси проводят в сосуде под давлением 0,35—0,65 МПа (3,5—6,5 кгс/см²). Давление выдерживается до тех пор, пока модельная смесь не завулканизуется.

Получение односекционных форм. Наиболее просто изготавливаются односекционные формы, при этом используется такое свойство силиконового каучука, как эластичность, благодаря которой можно снимать формы с моделей сложных конфигураций. Формы получают методом отливки или нанесения покрытия.

При применении метода отливки модель помещают в легкую раму из картона, металлической фольги, дерева или какого-либо другого материала, при этом зазор между моделью и рамой должен составлять 6—12 мм. Не обязательно, но желательно для более легкого отделения формы от рамы покрыть эти материалы (главным образом, пористую бумагу) разделяющим составом (водным раствором детергента или мыла).

Готовую смесь, содержащую катализатор, заливают на лежащую или стоящую модель, на поверхности модели оставляют отверстия для выемки отливки. Если поверхность модели очень неровная, то вначале лучше нанести смесь на модель кистью, хорошо втереть ее и лишь затем залить полностью. Вначале модель заливают до половины рамы и ждут некоторое время, пока поверхность выровняется. Заливка заканчивается, когда вся модель залита и над самым высоким местом имеется достаточно толстый слой, желательно 10—12 мм.

Резиновая смесь вначале переходит в гель и постепенно приобретает необходимые физико-механические свойства. Лучше всего извлекать модель лишь по истечении 24 ч, когда

заканчивается вулканизация. Модель извлекают равномерным усилием, при этом можно применять сжатый воздух.

Метод нанесения покрытия применяется для больших моделей, которые при методе отливки потребовали бы слишком много материала; этот метод позволяет усилить форму текстильным материалом или какой-либо другой конструкцией.

Используются более вязкие смеси, которые не стекают с вертикальных поверхностей. Смесь, содержащую катализатор, наносят на ровные поверхности шпателем или жесткой кистью и круговыми движениями вытесняют пузырьки воздуха. В зависимости от размеров модели можно наносить в несколько слоев один на другой, при этом новый материал прочно привулканизовывается к старому слою. Для армирования применяется редкая ткань, через которую смесь может протекать.

В изготовленной изложнице чаще всего отливаются гипсовые одно- и многосекционные детали. Для армирования стенок могут применяться смолы, например полиэфирные. Используемые при этом ткани предварительно пропитываются смолой и привулканизовываются к гибкой форме; за счет последующих слоев получается слоистая оболочка.

Получение многосекционных форм. Прежде чем начать работу, следует рассмотреть конфигурацию модели и определить плоскость разреза. При получении небольших формованных изделий определенную часть формы обычно закрывают вспомогательным материалом, применяемым для изготовления модели, помещают в раму и заливают наполовину, как было описано выше. После вулканизации модель переворачивают, вспомогательный материал удаляют и на первой секции гибкой формы выравнивают соединяющую поверхность, которую для последующей обработки следует смазать надежными разделительными составами. Для этой цели применяются специальные покрытия; можно также использовать тонкую металлическую фольгу. После установки рамы заливается остальная часть формы.

Другой способ отливки отдельных частей формы состоит в следующем: модель покрывают ровным слоем вспомогательного материала и прежде всего изготавливают многосекционную гипсовую изложницу, увеличенную на нанесенный слой. По поверхности разреза вспомогательный материал вынимается, и полость формы заполняется заливаемой смесью.

При работе с большими моделями прежде всего наносят покрытие на отдельные части по поверхности разреза и сразу же на соответствующую часть изготавливается и гипсовая часть изложницы.

Благодаря тому что силиконовые заливочные материалы имеют низкую усадку, на всю модель можно нанести монолитную резиновую смесь, дать ей завулканизоваться и отлить разъемную гипсовую изложницу. Гибкая форма вокруг модели затем разрезается в соответствии с поверхностями разреза изложницы.

Смеси на основе силиконового каучука ВНТ пригодны для изготовления форм для центробежного литья низкоплавких металлов, форм для переработки пластмасс литьем под давлением при малосерийном производстве или при получении опытных деталей, подлежащих испытанию.

Поврежденную форму можно отремонтировать, при этом поврежденный участок вырезают, поверхность старого материала обрабатывают наждаком, очищают ацетоном и заливают свежей смесью, содержащей катализатор, при использовании исходной модели или отливки.

4.2.2.3. Получение отливок

Отливки из низкоплавких металлов. Возможность отливки металлов в формах из силиконового каучука может быть с успехом использована при изготовлении медалей. Применяя силиконовый каучук, с модели можно легко снимать форму и отливать низкоплавкие металлы, например, паяльное олово, сплавы Вуда, свинец и т. п. Формы можно использовать и для отливки оловянных или свинцовых фигурок. Поскольку при отливке обычно применяются высокие температуры, форму следует подвергнуть довулканизации при высоких температурах, чтобы удалить летучие фракции, которые могли бы образоваться под расплавленным металлом воздушные полости. Форма нагревается 4 ч при 150 °С, 6 ч при 200 °С и 4 ч при 250 °С.

При отливке металла часто происходит захват воздуха. Поэтому целесообразно поверхность формы хорошо припудрить графитом, который позволяет легко отводить воздух или образовавшиеся газы.

После отливки форму следует выдержать в течение некоторого времени. Часто при остывании металлов происходит кристаллизация, которая приводит к появлению дефектов на поверхности. В этом случае следует изготовить для формы прочную гипсовую изложницу.

Отливки из смесей на основе силиконовых каучуков. Иногда необходимо получить гибкую модель, и в этом случае используют силиконовые смеси. Единственной проблемой при отливке гибких моделей в силиконовых формах является выбор подходящего разделяющего покрытия. В качестве составов для таких покрытий применяются разбавленные дисперсии восков и эффективные детергенты.

Отливки из эпоксидных и полиэфирных смол. Для получения отливок из эпоксидных и полиэфирных смол требуется определенный ассортимент силиконовых форм, которые нуждаются в периодической регенерации. Жидкие компоненты смол, такие, как катализаторы, ускорители, отвердители или мономер, например, в полиэфирной смоле, вызывают набухание силиконовой резины, при этом часть компонентов попадает в поверхностные слои формы. После многократной отливки смола приста-

к поверхности формы, и при выемке отливок форма рвется. Для предотвращения этого применяются, если есть такая возможность, разделяющие восковые покрытия или же после определенного числа отливок проводится регенерация формы путем нагревания ее в течение 8 ч при 150 °С в сушилке с циркуляцией воздуха.

Смолы различаются по составу. Например, для эпоксидной смолы желательно применять высокомолекулярные отвердители. Из полиэфирных смол предпочтение следует отдать тем, которые содержат меньше мономера и вызывают меньшее набухание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dow Corning. Manufacturing Products with Silastic-Silicone Rubber. Prospect 1964.
2. Rhône-Poulenc. Processing of Rhodorsil elastomers. Appl. Data Sheet, № 601 E, 1963.
3. Wacker-Chemie, Heissvulkanisierender Siliconkautschuk. 1964. Kaltvulkanisierender Siliconkautschuk, 1963.
4. Rhône-Poulenc, Rhodorsil Mastics, 1965.
5. VChZ-Synthesia, Lukopren N. Rada K-9/10, 1968.
6. Dow Corning, Silastic RTV. Bull. 08-034, 1963.
7. Dow Corning, Silastic RTV. Mould Making Silicone Rubber, 1967.
8. Dow Corning. 780 Building Sealant. Bull. 08-115, 1964.
9. Dow Corning. 781 Building Sealant. Bull. 08-2293, 1967.

5

СВОЙСТВА СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

Основные свойства наиболее распространенных типов силиконовых резиновых смесей приведены в Приложении 2. Каждый тип характеризуется комплексом свойств, который в большинстве случаев является компромиссом, так как обычно улучшение одного свойства ведет к ухудшению других свойств либо же требует иного способа обработки. В этой связи работу по достижению оптимальных свойств кремнийорганических резин рекомендуется проводить инженерными службами завода по производству силиконов, где накапливается опыт по технологии их переработки.

5.1. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

5.1.1. Теплостойкость

Теплостойкость является наиболее часто используемым свойством силиконовой резины. Сравнение с разными типами каучуков общего и специального назначения при различных температурах (табл. 20) показывает, что ни один из органических каучуков не может длительно эксплуатироваться при температурах выше 150 °С. Наиболее близок к силиконовой

Таблица 20 Теплостойкость различных эластомеров
Продолжительность испытания 6 ч.

Температура, °С	Прочность при разрыве МПа (кгс/см ²)						НК
	силоксановый каучук	фторуглеродный каучук вайтон	нитрильный каучук	хлоропреновый каучук	гипалон	бутилкаучук	
20	10,4 (104)	15,3 (153)	12,0 (120)	18,8 (188)	15,6 (156)	13,8 (138)	27,0 (270)
100	6 (60)	14,5 (145)	6,0 (60)	10,9 (109)	5,0 (50)	5,4 (54)	16,6 (166)
125	5,4 (54)	13,2 (132)	4,2 (42)	7,2 (72)	4,8 (48)	3,6 (36)	5,4 (54)
150	4,8 (48)	12,5 (125)	3,0 (30)	4,8 (48)	4,5 (45)	2,7 (27)	4,7 (47)
175	4,2 (42)	11,8 (118)	2,3 (23)	2,5 (25)	3,2 (32)	1,8 (18)	3,0 (30)
200	3,5 (35)	11,0 (110)	1,1 (11)	1,3 (13)	1,6 (16)	—	1,0 (10)
256	2,4 (24)	8,8 (88)	—	—	—	—	—

каучуку по теплостойкости фторуглеродный каучук вайтон, который работоспособен при 160 °С.

Обычная температура эксплуатации силиконовых резин 180 °С, но кратковременно они могут быть использованы при более высоких температурах.

Ниже показан срок эксплуатации (сохранение 50%-ного относительного удлинения) силиконовых резин при различных температурах:

120 °С	10—20 лет	250—300 °С	Недели
150 °С	5—10 лет	300—350 °С	Сутки
200 °С	2—5 лет	370 °С	15—20 мин
250 °С	Месяцы		

Срок службы силиконовой резины наглядно представлен на рис. 16.

При производстве термостойких силиконовых резин кроме состава смеси большое значение имеют условия второй стадии

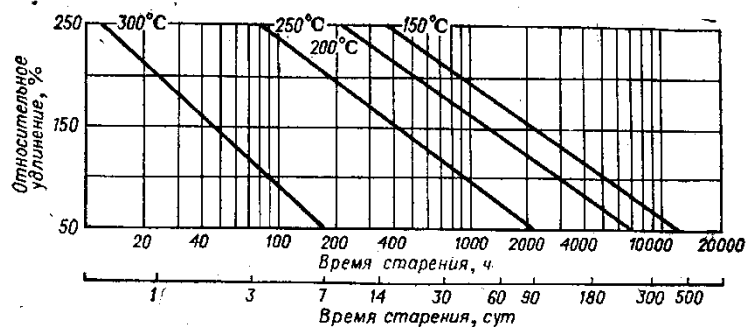


Рис. 16. Зависимость относительного удлинения от термического старения.

вулканизации. Обычно она проводится нагреванием изделия при температуре примерно на 25 °С выше, чем предполагаемая температура применения. Особенно в случае толстостенных изделий существует опасность появления при тепловом воздействии пористости или размягчения. Силиконовая резина, довулканизованная при 200 °С, обеспечивает почти неограниченный срок службы изделия при 150 °С и длительное применение при 180 °С. Если же потребитель предполагает ее использование при более высоких температурах, следует провести довулканизацию (табл. 21).

При внезапном тепловом воздействии на толстостенные изделия, при тепловом старении в закрытой системе в отсутствие воздуха появляется пористость, уменьшается твердость, а следовательно, наблюдается размягчение, потеря прочности и, главное, повышение остаточной деформации. Это вызвано тем, что применяемые наполнители содержат избыток свободной или связанной воды, которая под действием тепла превращается в

Таблица 21

Режим довулканизации изделий, используемых при высоких температурах

Температура эксплуатации, °С	Тонкостенное изделие		Толстостенное изделие	
	Время, ч	Температура, °С	Время, ч	Температура, °С
200	1	150	1	150
	1	200	2	200
	4	225	4	225
225	1	150	1	150
	1	200	2	200
	2	225	2	225
250 и выше	2	250	4	250
	1	150	1	150
	1	200	2	200
	2	225	2	225
	2	250	4	250
	1	275	2	275
	1	300	1	300

пар. Незначительная концентрация пара способствует гидролизу цепей силиконового каучука.

В этой связи рекомендуется такое конструктивное решение, которое позволяло бы хотя бы части поверхности изделий из силиконового каучука входить в соприкосновение с воздухом. При использовании изделий в закрытой системе можно продлить их срок эксплуатации также путем довулканизации при температурах, превышающих предполагаемую температуру применения на 50 °С. Предел неограниченного применения силиконовой резины при отсутствии воздуха составляет 120 °С, при 150 °С — только 2—3 мес.

5.1.2. Морозостойкость

Стойкость к действию низких температур зависит от типа смеси и, главным образом, от применяемого силоксанового каучука.

При испытании жесткого образца его скручивания не наблюдается. В соответствии с этим у метилвинилсилоксановых смесей общего назначения малые изменения наблюдаются уже при —30 °С, затвердевание — в области —40 °С, а хрупкость — при —50 °С. Если же полимер содержит хотя бы небольшое количество фенильных групп (~4%), как, например, в высокопрочных смесях, то граница применения снижается до —70 °С. Смеси, содержащие силоксановые каучуки с фенильными группами, сохраняют эластичность до —90 °С (их температура хрупкости —110 °С).

Морозостойкость можно определять также и иными методами, которые подтверждают возможность использования смесей

при низких температурах. Поскольку в процессе применения большинство изделий находится в статическом состоянии, то температура хрупкости определяется испытанием на удар. Другой метод основан на измерении модуля эластичности испытанием на изгиб. При определении морозостойкости различных типов силиконовых смесей получены следующие результаты:

	Смеси общего назначения	Ненабухающие смеси	Морозостойкие смеси
Тип полимера	ViSi	FViSi	PhSi, PhViSi
Температура хрупкости, °C	-73	-67	-115
Температура затвердевания, °C	-53	-60	-110

Изменение свойств при низких температурах является обратимым процессом: охлажденная резина, подвергнутая действию температур близких к температуре хрупкости, не теряет при последующем нагревании ни одного из своих исходных свойств.

Не изменяется стойкость силиконовых резин к набуханию в растворителях. У органических эластомеров могут ухудшаться свойства, так как в их состав для улучшения стойкости к низким температурам вводится мягчитель, который легко экстрагируется либо при повышенных температурах мигрирует.

5.1.3. Тепловое расширение

Коэффициент объемного расширения для всех типов кремнийорганических резиновых смесей в интервале температур 0—100 °C составляет $5,9 \cdot 10^{-4}$ — $7,9 \cdot 10^{-4}$ °C⁻¹. Коэффициент линейного расширения равен примерно трети объемного расширения. Поскольку объемный коэффициент точнее определяется dilatометром, то эти значения используются и для расчета теплового расширения изделия в заданном температурном интервале. Например, если объемное расширение составляет $5,9 \cdot 10^{-4}$ °C⁻¹, то линейное расширение изделия длиной 2,5 см в интервале от 0 до 150 °C составит:

$$\frac{5,9}{3} \cdot 10^{-4} \cdot 150 \cdot 2,5 = 0,073 \text{ см}$$

5.1.4. Теплоемкость

Удельная теплоемкость смеси колеблется в интервале $1,25 \cdot 10^3$ — $1,46 \cdot 10^3$ Дж/(кг·K) [0,30—0,35 кал/(г·°C)]. Более твердые смеси с большим количеством наполнителя обладают меньшей теплоемкостью, теплоемкость более мягких смесей достигает больших значений в приведенном интервале.

5.1.5. Теплопроводность

Силиконовая резина обладает примерно в два раза более высокой теплопроводностью, чем резина из органических эластомеров или пластические массы. Значения ее колеблются

в интервале 15,8—21,6 Вт/(м·K) [$3,78 \cdot 10^{-4}$ — $5,15 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·с·°C)]. Теплопроводность зависит от характера наполнителя, изменяется, например, при довулканизации, а с повышением температуры возрастает. Теплопроводность имеет значение при применении силиконовой резины в установках, где требуется отвод тепла, например на электроустановках или атомных электростанциях.

5.2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

5.2.1. Плотность

Плотность обычно применяемых смесей лежит в пределах 1,1—1,6 г/см³, что зависит от типа и количества наполнителя. Смеси, наполненные двуокисью титана, имеют плотность 3,0 г/см³. Плотность обычных силиконовых каучуков составляет 0,975 г/см³.

5.2.2. Цвет

Большинство резиновых смесей имеет цвет от белого до светло-кремового. Их можно окрасить специальными красками или пигментами в цвет любого оттенка.

Существуют и прозрачные смеси с опаловым оттенком. Используя краски соответствующей концентрации, им также можно придать различные оттенки при сохранении прозрачности.

Проводящие смеси имеют черный цвет, что обусловлено присутствием проводящих саж.

5.2.3. Остаточная деформация

Остаточная деформация является одним из наиболее важных свойств силиконовой резины. Она связана с ее реакционной способностью, прежде всего в условиях повышенных температур, со стабильностью сетки каучука в различных условиях, в том числе и при низких температурах. Испытание на остаточную деформацию состоит в сжатии образца на 25% исходной высоты на определенное время при соответствующей температуре, например 22 ч при 150 °C. После снятия нагрузки стойкость резины к сжатию измеряется отношением уменьшения высоты образца к исходной величине, которая вычисляется в процентах. Чем ниже этот показатель, тем более стойкой является резина к деформации, которую она испытывает, выполняя функции уплотнения. Достижение наиболее низких значений остаточной деформации при повышенных температурах было главной целью при изучении структуры силиконовых каучуков, их повышенной стабильности и процессов вулканизации (табл. 22).

Таблица 22 | Изменение значений остаточной деформации силиконовых резин

Условия испытания		Остаточная деформация, %				
Время, ч	Температура, °C	1949 г.	1954 г.	1958 г.	1962 г.	1966 г.
22	100	—	—	8	7	7
22	150	45	20	12	11	8
22	200	—	—	25	25	20
22	250	100	100	100	90	50

Значения остаточной деформации дают представление о функциональных свойствах различных каучуков при разных температурах, они показывают, что при температурах выше

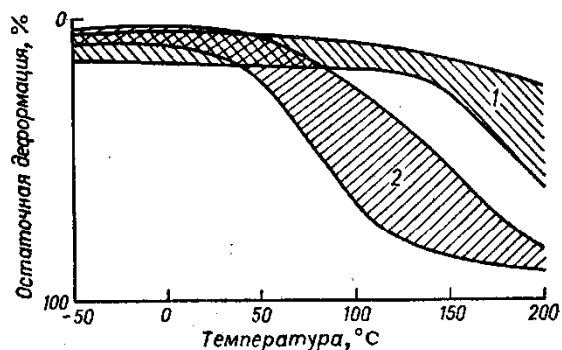


Рис. 17. Остаточная деформация силиконовых (1) и органических (2) резин при различных температурах.

100 °C наиболее целесообразно применять силиконовые резины (рис. 17).

На величину остаточной деформации влияет тип каучука (предпочтительными являются метилвинилсилоксановые каучуки), состав смеси, вулканизующие агенты, режим вулканизации. Значения остаточной деформации при низких температурах определяются, в частности, наличием фенильных групп в обрамлении силоксановой цепи. Если у смесей широкого назначения граница использования лежит около -60 °C, то остаточная деформация у смесей на основе метилвинилсилоксанового каучука при -50 °C почти равна 100%, что свидетельствует об их неприменимости. Резина на основе морозостойкой смеси имеет в тех же условиях значения остаточной деформации 20%. Для большинства областей применения силиконовых резин пригодной является остаточная деформация от 15 до 25%. Смесы с малой

остаточной деформацией имеют показатели ниже 15% при испытаниях в течение 22 ч при 150 °C и предназначены для областей, где предъявляются наиболее высокие требования к деформации.

5.2.4. Динамические свойства

Силиконовая резина способна поглощать энергию в широком диапазоне частот и температур. Динамические свойства особенно ценны для применения в противовибрационных и демпфирующих конструктивных элементах. В интервале от -50 до 150 °C эти свойства кремнийорганических резин постоянны.

В отличие от других эластомеров силиконовые резины имеют изотропные динамические свойства. Особенно хорошим демпфирующим материалом является пористая силиконовая резина.

5.2.5. Эластичность по отскоку

Эластичность по отскоку является менее исследованной величиной, в широком интервале температур она почти не меняется; в зависимости от твердости смесей ее значения составляют от 25 до 50%.

5.2.6. Твердость

Твердость — одно из важнейших свойств силиконовой резины. В зависимости от нее классифицируются все смеси на основе силиконового каучука. Удастся получить вулканизаты

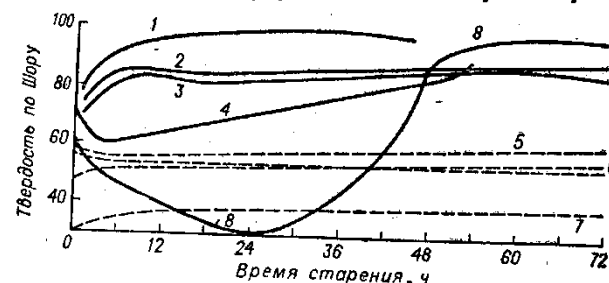


Рис. 18. Изменение твердости различных эластомеров при термическом старении при 200 °C: 1 — хлоропреновый каучук; 2, 3, 4 — нитрильный каучук; 5, 6 — бутилкаучук; 7 — силиконовый каучук; 8 — НК.

диапазоне твердости по Шору 35—90; товарные смеси выпускаются с твердостью по Шору 40, 50, 60, 70, 80 с пределом колебаний +5—4. Твердость связана с рядом других свойств, например относительным удлинением, равновесным модулем, типом смеси и содержанием наполнителей. По твердости обычно можно судить и о поведении в условиях старения при повышенных температурах (рис. 18).

5.2.7. Равновесный модуль

Равновесный модуль — отношение напряжения к деформации при установившемся равновесии. Он соответствует твердости и плотности сетки вулканизатов. По изменению равновесного модуля можно определять минимальное время, необходимое для довулканизации при определенных температурах.

5.2.8. Прочность при разрыве

Значения прочности при разрыве у силиконовых резин в 3—4 раза ниже, чем у органических (см. табл. 20). Однако при повышенных температурах значения выравниваются, и при температурах выше 120 °С эти показатели, например, у хлоропренового и акрилонитрильного каучука ниже. Для большинства областей применения силиконовых резин достаточны и меньшие значения прочности; если же они не удовлетворяют, резину можно усилить слоем стеклоткани или использовать слоистые пластики. Прочность достигается прежде всего за счет наполнителей; обработанные для придания высокой поверхностной активности наполнители способствуют достижению прочности 6—9 МПа (60—90 кгс/см²); неактивные наполнители, без которых нельзя обойтись при получении более твердых смесей, обеспечивают прочность от 4 до 6 МПа (от 40 до 60 кгс/см²).

5.2.9. Относительное удлинение

Относительное удлинение дает представление о деформационных свойствах каучука и зависит от его прочности и от содержания и природы наполнителей, которые пространственно ограничивают деформацию сетки.

Исходные высокие значения относительного удлинения позволяют также увеличить время термического старения силиконовых резин (прежде, чем значения относительного удлинения упадут ниже условной границы применимости вулканизатов — ниже 50%).

Относительное удлинение у смесей широкого назначения составляет 250—350%, у более твердых 150—250%. Высокопрочные или морозостойкие смеси имеют относительное удлинение от 500 до 800%.

5.2.10. Сопротивление раздиру

В связи с улучшением некоторых свойств, например прочности при разрыве и относительного удлинения, возросли также значения сопротивления раздиру (на 15—20 кН/м, или кгс/см). Высокопрочные смеси имеют сопротивление раздиру 40—50 кН/м, или кгс/см. Они применяются там, где изделие при прессовании с большим трудом вынимается из формы, или для изделий, работающих на истирание.

5.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Различные типы смесей существенно различаются между собой по электрическим свойствам, что зависит главным образом от качества наполнителей, примененных при приготовлении смесей. Поэтому в электротехнике смеси испытывают каждую в отдельности, и показатели электрических свойств приводятся для каждой данной смеси.

Средние значения наиболее важных электрических свойств силиконовой резины приведены ниже:

Электрическая прочность, МВ/м	18—24
Диэлектрическая проницаемость	2,9—3,6
Тангенс угла диэлектрических потерь . .	$0,5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-3}$
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	$8 \cdot 10^{11}$ — $2 \cdot 10^{13}$
Удельное поверхностное сопротивление, Ом	10^{12} — 10^{14}

Отличительной особенностью силиконовой резины является то, что она сохраняет электрические свойства в широком интервале температур, включая температуры выше 150 °С, когда другие эластомеры быстро стареют.

5.3.1. Электрическая прочность

Среднее значение электрической прочности составляет 15—20 МВ/м, а у специальных типов иногда достигает

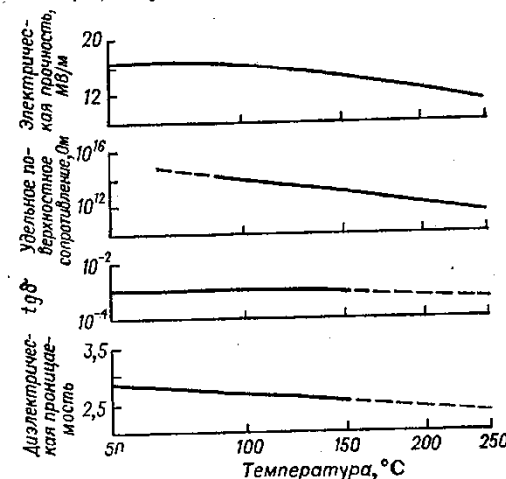


Рис. 19. Зависимость электрических свойств от температуры.

20—30 МВ/м, причем у верхнего предела воспроизводимость достигаемых значений ниже (рис. 19).

Из рисунка видно, что электрические свойства очень мало изменяются с температурой в процессе старения. Как у любого

электроизоляционного материала, электрическая прочность изменяется с толщиной образца. При толщине образца 0,25 мм можно ожидать, что электрическая прочность составит 40 МВ/м, тогда как при толщине 5 мм — всего 7,5 МВ/м.

Электрическую прочность изоляции можно определить, если напряжение на испытуемом образце постепенно повышать со скоростью приблизительно 500 В/с до тех пор, пока не произойдет пробоя. Важным показателем является предельное значение пробивного напряжения, которое изоляция способна выдерживать неограниченно долго. Это значение устанавливается с помощью определенного времени, в течение которого проводник может подвергаться определенному напряжению без пробоя.

Силиконовые провода могут эксплуатироваться при значительно большей нагрузке, чем допускает сечение обмотки провода с другим изоляционным материалом. При одинаковой нагрузке их можно применять для температурного класса Н.

5.3.2. Диэлектрические свойства

Диэлектрические свойства силиконовой резины — диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ — мало чувствительны к изменению частоты (табл. 23). Поэтому силиконовая резина пригодна для приме-

Таблица 23 Зависимость диэлектрических свойств от частоты тока

Температура, °C	Частота, Гц	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$	ϵ
20	$0,5 \cdot 10^2$	4,0	2,5
	10^2	3,5	2,5
	10^3	3,0	2,5
	10^4	2,0	2,5
	10^5	5,0	2,5
	10^6	10,0	2,5
	10^8	20,0	2,7
	10^{10}	100,0	2,9
50	10^2	3,5	2,6
100	10^2	3,7	2,8
150	10^2	5,2	4,2
200	10^2	6,0	5,0

нения в качестве изоляции в высокочастотной технике. Силиконовой резиной изолируют дипольные антенны, герметизируют радарные аппараты и клистроны, благодаря чему, например, в самолетах на больших высотах возможна бесперебойная работа локаторов.

5.3.3. Сопротивление изоляции

Значения сопротивления изоляции лежат в пределах от 10 до $5 \cdot 10^{12}$ Ом при довулканизации в течение 4 ч при 200 °C. Последующей довулканизацией при более высоких температурах можно достичь значений 10^{13} Ом и выше.

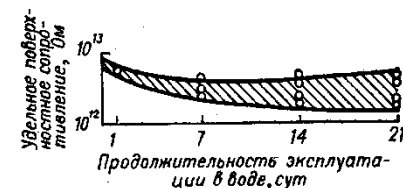


Рис. 20. Сопротивление изоляции при эксплуатации в воде.

Силиконовая резина в условиях 100%-ной относительной влажности имеет удельное поверхностное сопротивление 10^{13} Ом, тогда как у органических каучуков при 90%-ной относительной влажности оно составляет $2 \cdot 10^9$ Ом (рис. 20).

5.3.4. Электропроводность

С помощью электропроводящих наполнителей можно понизить внутреннее сопротивление силиконовой резины; при более высоких температурах сопротивление также несколько снижается — на 15% при 200 °C (табл. 24).

Таблица 24 Сопротивление изоляции при сочетании электропроводящей и типовой силиконовой резины

Содержание в смеси, %		Удельное объемное сопротивление, Ом·м	Содержание в смеси, %		Удельное объемное сопротивление, Ом·м
электропроводящей резины	типовой резины		электропроводящей резины	типовой резины	
20	80	$> 10^8$	70	30	1000
30	70	$> 10^4$	80	20	800
40	60	300	90	10	700
50	50	1700	100	0	500
60	40	1300			

5.3.5. Короностойкость

Короностойкость силиконовой резины аналогична короностойкости слюды. Было проведено испытание на стойкость к высокому напряжению, при котором провод с изоляцией из силиконовой резины толщиной 1,2 мм выдерживался при

напряжении 10 000 В в течение 100 ч при 260 °С. По окончании испытания изоляция не показала признаков разрушения и следов коронной эрозии, тогда как в аналогичных условиях, но при нормальной температуре изоляция из органического бутадиен-стирольного каучука разрушалась за несколько минут.

Особенно ценным свойством электрической изоляции из силиконовой резины является то, что при действии открытого огня она сгорает, давая непроводящую смолу, которая сохраняет изоляционные свойства. Белый дым, образующийся при горении, имеет низкую токсичность. Кабели с изоляцией из органических каучуков после 1—5 мин контакта с огнем становятся непригодны к применению. Зола, образующаяся при горении кабеля из силиконовой резины, при надлежащей конструкции кабеля способна работать в условиях вибрации еще некоторое время.

5.4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

5.4.1. Стойкость к действию агрессивных сред

К действию указанных веществ устойчивы три типа смесей: 1) ненабухающие смеси на основе фторсилоксанового или нитрилсилоксанового каучуков; 2) резиновые смеси, содержащие фенил-, метилвинил- или диметилсилоксановые полимеры, у которых разница в набухании обусловлена разным содержанием наполнителей; 3) менее набухающие смеси, полученные комбинированием указанных выше типов смесей в определенных соотношениях.

Значения стойкости разных типов силиконовых резин к различным жидкостям, полученные методом погружения образцов в жидкость, приведены в Приложении 3. Время и температура погружения выбирались в соответствии с предполагаемой степенью стойкости, выраженной в относительном изменении физико-механических показателей. Изменения в указанных свойствах начинаются не сразу, и между ними нельзя установить количественные соотношения. Например, силиконовая резина в определенном растворителе имеет объемное набухание 10% и потерю прочности 15%, тогда как в другом растворителе при том же набухании происходит понижение прочности на 30%. Сама по себе степень набухания не всегда дает точное представление о нарушении структуры резины. Влияние растворителей и моторных топлив характеризуется тем, что за определенное время значения достигают максимума, после чего происходит незначительное увеличение. Максимум соответствует установлению равновесия между растворителем и набухшей резиной при данной температуре. При нормальной температуре растворитель оказывает лишь незначительное действие, тогда как при 200 °С могут появиться существенные изменения. Инертные растворители обычно не нарушают структуру каучуковой сетки, и вулканизат после улетучивания растворителя приобретает ис-

ходные физико-механические свойства. Изменение прочности, твердости и относительного удлинения, как правило, выражается отрицательными величинами, а набухания, за небольшим исключением, — положительными. Отрицательные значения набухания обычно свидетельствуют о разложении резины, связанном с химическими превращениями, как, например, при действии 25%-ной серной кислоты в течение 7 сут при 80 °С.

Испытания при погружении дают достаточное представление о том, как силиконовая резина противостоит действию различных жидкостей, даже если они проводятся в лабораторных условиях, которые обычно отличаются от производственных. Лабораторные условия считаются более жесткими, так как при эксплуатации изделие обычно погружается в жидкость лишь частично или же только омывается ею. Поэтому приведенные результаты могут использоваться как руководство при качественном сравнении и представляют ценность для принятия ориентировочных решений конструкторами при проведении опытных работ.

Для целей уплотнения решающее значение имеет набухание. Иногда по конструкционным соображениям желательно некоторое набухание, например, О-образные прокладки работают лучше, если они немного набухают в жидкости, по отношению к которой должны выполнять роль герметика. Чрезмерное набухание, которое сопровождается размягчением, может, конечно, привести к вытеснению прокладки из конструкционного элемента и, следовательно, к нарушению герметичности.

В некоторых случаях важны продолжительность воздействия и свойства растворителя, главным образом летучесть. При применении электроизоляционных материалов это означает, что контакт даже с высокоагрессивными растворителями или смазывание ими не приводит к повреждению провода.

Иногда при набухании может произойти разрыв изоляции. При испытаниях в условиях высоких температур углеводородные масла, например, разлагаются и подобно примесям в ходе эксплуатации могут вызвать изменения в действии смазочных масел, отличные от тех, которые показали результаты испытаний при погружении.

Ряд подвергнутых испытанию жидкостей приведен в Приложении 3 под торговым наименованием; предполагается, что специалисты знакомы с европейскими или отечественными эквивалентами.

Анализируя данные Приложения 3, можно сделать следующие выводы.

1. Фторсилоксановый каучук лучше противостоит действию углеводородных растворителей, чем другие типы силиконовой резины. Исключение составляют ацетон и другие кетоны и органические эфиры фосфорной кислоты, по отношению к которым обычные типы смесей более стойки.

2. Смесей общего назначения несколько хуже противостоят

действию большинства растворителей, чем морозостойкие смеси на основе, фенилсилоксановых полимеров (PhSi, PhViSi).

3. Из смесей одного и того же типа более твердые смеси набухают меньше, чем более мягкие, так как содержат больше объемных долей наполнителя, который не набухает.

4. Стойкость к растворителям улучшается, если повысить температуру вулканизации или увеличить ее продолжительность. Исключения составляют фторсилоксановые ненабухающие смеси, для которых наблюдается обратная зависимость.

5. Некоторые смеси, погруженные в концентрированные растворы кислот, показывают отрицательное набухание — претерпевают усадку. Серная кислота большой концентрации растворяет как обычные, так и ненабухающие типы смесей.

Приведенные в таблице данные являются предварительными; наилучшим способом определения пригодности данной смеси является ее испытание в условиях эксплуатации в виде готового изделия.

В целом силиконовая резина хорошо противостоит действию слабых кислот и оснований, а также агрессивных растворов солей, но сильно набухает в бензине, ароматических растворителях и хлорированных углеводородах. Стойкость к маслам в значительной степени зависит от типа масла. Чем выше содержание ароматических фракций, тем больше набухание. Поскольку набухание силиконовой резины обратимо и при этом физико-механические свойства не меняются, ее можно применять в условиях контакта с маслами или растворителями, вызывающими сильное набухание; речь, однако, может идти лишь о статических уплотнениях и работе при небольшой механической нагрузке.

Силиконовая резина непригодна для применения в контакте с концентрированными кислотами или основаниями при повышенной температуре, которые вызывают полное разложение резины. Очень хорошо зарекомендовала себя силиконовая резина в холодильных установках, где она находится в контакте с различными охлаждающими жидкостями, такими, как аммиак и растворы двуокиси серы, но она менее стойка к действию фреона 114.

5.4.2. Токсичность

Силиконовая резина — химически инертный продукт без неприятного запаха и вкуса, нетоксична. В отличие от других каучуков она не содержит серы, при хорошей довулканизации не содержит кислых веществ и, следовательно, при контакте с другими материалами не оставляет следов, не вызывает коррозии или какого-либо другого неблагоприятного воздействия. Хорошо довулканизованная резина не способствует росту микроорганизмов. Резина была испытана на стойкость к грибкам и показала хорошую фунгицидность. Силиконовая резина была также испытана на стойкость к действию бактерий и пле-

сени в тропических условиях, и в этом отношении ее преимущество по сравнению со всеми другими эластомерами и пластмассами бесспорно.

5.4.3. Атмосферостойкость

Изделия из кремнийорганической резины по сравнению с изделиями из других эластомеров, обладают превосходной атмосферостойкостью. Продолжительная экспозиция в условиях дождя, снега или льда, действие озона и ультрафиолетовых излучений не вызывают какой-либо поверхностной деструкции, например растрескивания даже под действием механических напряжений, когда образцы подвергаются естественному старению в особо суровых условиях (табл. 25). При применении в почве резина противостоит действию веществ, содержащихся в поверхностной воде, а также солей, кислот и щелочей (см. Приложение 3).

Таблица 25 Изменение свойств силиконовой резины при продолжительном старении (в %)

Свойства	В нормальных условиях			В усложненных условиях		
	1 год	2 года	5 лет	1 год	2 года	5 лет
Твердость по Шору . . .	3—6	2—6	8—9	1—8	3—16	5—8
Прочность при разрыве . . .	8—25	4—22	22—27	0—23	—8+40	—14+54
Относительное удлинение . . .	0—30	4—28	14—34	4—40	0—45	—24+50

5.4.4. Озоностойкость

Опытные образцы испытывались при 20%-ном удлинении в статическом и динамическом состоянии. Их также растягивали на 25% с частотой 30 циклов в минуту. Даже при тысячекратном увеличении концентрации озона по сравнению с обычной для органических эластомеров не происходило изменений в прочности, относительном удлинении и твердости даже при повышении температуры с 32 до 70 °С. Для сравнения отметим, что резина на основе бутадиен-стирольного каучука, содержащая антиозонанты, показывает заметное растрескивание при объемной концентрации озона 0,0001% по истечении 1 ч, тогда как силиконовая резина не претерпевает каких-либо изменений и по истечении 4 сут.

5.4.5. Стойкость к действию воды и пара

Все типы силиконовой резины гидрофобны. При погружении в воду и во влажной среде они показывают очень низкую адсорбцию воды. Это наблюдается не только при обычной температуре, но и в горячей или кипящей воде (см. Приложение 3). Только перегретая вода или пар способствует деформации резины.

5.4.6. Радиационная стойкость

Действие радиации на силиконовую резину подобно действию старения при высоких температурах. Постепенно, по мере увеличения дозы облучения, происходят следующие изменения: твердость увеличивается до образования совершенно хрупкого продукта; прочность при разрыве и сопротивление раздиру резины вначале возрастает, но затем начинает падать; уменьшается относительное удлинение и повышается остаточная деформация.

Эти изменения обусловлены дальнейшим сшиванием, так как при облучении резина претерпевает радиационную вулканизацию. Быстро перемещающиеся электроны образуют в цепи свободные радикалы, что приводит к образованию новых поперечных связей. Кроме того, под действием тепла, образующегося в результате поглощения радиационной энергии (при высоких дозах) происходит сильный местный перегрев, что способствует более быстрому изменению свойств. Эти эффекты могут превзойти действие облучения. Критерием границы предела применимости служит, как и при термическом старении, значение относительного удлинения 50%.

При обычной температуре стойкость силиконовой резины сравнима со стойкостью других материалов. При более высоких температурах, однако, стойкость резины, особенно если она получена на основе полимера с более высоким содержанием фенильных групп, значительно выше, так как она противостоит совместному воздействию тепла, облучения и окислительной среды.

Ниже приведено сравнение радиационной стойкости различных полимеров:

	Доза облучения, Дж/кг
Полистирол, метилфенилсилоксановый каучук, полиэтилен	10 ⁷
Эпоксидные смолы, меламиновые смолы, мочевино-формальдегидные смолы, линейные полиэфиры, натуральный каучук	10 ⁶
Метилвинилсилоксановый каучук, изотактический полипропилен, поликарбонаты, поливинилхлорид, полиамиды, бутадиен-стирольный каучук	10 ⁵
Фторуглеродный каучук, полиуретаны, полиметилметакрилат, акрилатный каучук	10 ⁴
Политетрафторэтилен (тефлон)	10 ³

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что радиационностойкий тип силиконовой резины удовлетворительно противостоит облучению при дозах $0,08 \cdot 10^6$ — $1,0 \cdot 10^6$ Дж/кг.

5.4.7. Газо- и паропроницаемость

Силиконовая резина имеет приблизительно в 20—30 раз более высокую газопроницаемость, чем вулканизаты на основе натурального или бутадиен-стирольного каучука, и в 1000 раз более высокую, чем пленки из пластмасс, применяемых для упаковки пищевых продуктов.

Проницаемость различных газов определяется размером и природой их молекул. На практике эти свойства используются для разделения газов. Так, водяной пар проникает в 60 раз быстрее кислорода, а последний в два раза быстрее азота. При диффузии газов через силиконовые мембраны вследствие неодинаковой проницаемости для газов устанавливается определенное равновесие (табл. 26).

Таблица 26 Газопроницаемость $P \cdot 10^7$ различных эластомеров (в $\text{м}^2 \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$)

Эластомер	Воздух		Азот		Двуокись углерода	
	60 °C	80 °C	60 °C	80 °C	60 °C	80 °C
Нитрильный каучук, пербунан						
2810 (28% CN)	75	210	40	70	580	970
3307 (34% CN)	35	70	20	55	560	630
3810 (39% CN)	25	55	10	25	300	480
Натуральный каучук, белый креп	250	400	180	330	1 600	2 100
Бутадиен-стирольный каучук бундхольс 152	150	260	110	200	1 200	1 500
Хлоропеновый каучук пербунан С 110	65	90	45	80	560	710
Полиуретановый каучук уренан	25	70	25	55	260	730
Бутилкаучук бутил 301	20	50	15	35	130	290
Хлорсульфированный полиэтилен хайпадон 20	45	70	30	50	450	450
Силиконовый каучук слонпреп RS	3 300	4 100	2 800	3 600	9 500	15 000

Из-за высокой газопроницаемости силиконовая резина непригодна для уплотнения вакуумных установок, работающих при давлении ниже $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, хотя она имеет низкую летучесть при высоких температурах.

Ниже приведены потери массы силиконовой резины при давлении $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и различной температуре:

Температура, °C	25	100	205
Потеря массы, %			
за 24 ч	0,03	0,54	1,72
за 89 ч	0,09	0,83	1,73
за 168 ч	0,11	1,00	1,80

Проницаемость газов через силиконовые мембраны зависит от температуры.

5.4.8. Антиадгезионные свойства

Силиконовая резина проявляет антиадгезионную способность по отношению к целому ряду материалов. Даже при высоких температурах поверхность силиконовой резины не прилипает и не оставляет следов. Это свойство с успехом используется, например, в конвейерных лентах для транспортировки клейких материалов. Прорезиненные силиконовые валки применяются для нанесения полимерных расплавов на бумагу или при их формовании на специальных ротационных машинах.

5.4.9. Горючесть

Теплоизоляционные свойства силиконовой резины лучше, чем у других материалов. Она обладает хорошей огнестойкостью и самозатуханием.

Силиконовая резина в течение нескольких минут выдерживает действие температур до 5000°C . При этом остаток после сгорания и в дальнейшем сохраняет хорошие теплоизоляционные свойства.

После горения поверхность силиконовой резины становится более твердой, приобретает пористость. Несмотря на обугливание, резина по-прежнему обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Сгоревшие соли имеют достаточно низкую теплопроводность, вследствие чего перенос тепла у толстостенных изделий внутрь изделия ограничен до минимума.

Специальные самозатухающие смеси в 8 раз лучше обычно применяемых самозатухающих пластмасс.

Скорость горения сравнительно мала. Она зависит от типа смеси (такая же или ниже скорости горения обычно применяемых самозатухающих материалов).

Потеря массы при горении силиконовой резины очень мала (в четыре раза меньше, чем у пластмасс).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J. Technické použití silikonů. SNTL, Praha, 1959.
2. Trejbal J. Silikonová pryž. MCHP, VUGPT, Gottwaldov, 1962.
3. Dow Corning. Engineering with Silastic-Silicone Rubber. Bull. 09-132 (1965).
4. Dow Corning. Fluid Resistance of Silastic-Silicone Rubber. Bull. 09-177 (1967).
5. Soušek J. Provozní podmínky a vlastnosti vodičů izolovaných silikonovou pryží. Elektrotechnik, 23, 160 (1968).
6. Wacker-Chemie. Heissvulkanisierender Siliconkautschuk, 1964.
7. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
8. Freeman G. G. Silicones, Hife Books, London, 1962.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН С РАЗЛИЧНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Промышленное применение силиконовой резины основано на использовании таких ее свойств, которых нет у резины на основе более дешевых типов каучуков. Некоторые из этих свойств исключительно высоки, например стойкость к экстремальным температурам, стойкость к маслам при высоких температурах, изоляционные свойства (температурный класс Н, силиконовую резину часто применяют в температурном классе F, а иногда и В).

Некоторые из свойств, которыми обладают другие типы каучука, у силиконовой резины сохраняются более длительное время — например, высокое сопротивление старению при применении в строительном деле, для профилированных уплотнений окон, при электропроводке в общественных зданиях. Экономический эффект в этом случае проявляется по истечении нескольких десятилетий, так как применение силиконовой резины позволяет избежать крупных расходов на реконструкцию. При этом для проводов можно принять во внимание рост мощности и возможность кратковременного перенапряжения сети.

Другим типичным примером является применение силиконовых проводов при реконструкции электропроводки в старых зданиях, где в большинстве случаев мощность возрастает, старые провода заменяют на провода больших диаметров.

Другим основанием для применения кремнийорганической резины может быть способ переработки; смеси на основе силиконового каучука — это единственный тип смесей, способных вулканизоваться в горячем воздухе без применения давления. Можно изготовить сложное изделие с помощью простой разъемной формы или же с помощью съемной формы с применением восков или низкоплавких металлов.

6.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хорошие электроизоляционные качества силиконовых проводов не претерпевают заметных изменений в широком интервале температур, удовлетворяют высоким требованиям, предъявляемым электротехникой к гибким теплоустойчивым изоляционным материалам, пригодным в условиях повышенной

влажности и в воде. Провода из этих материалов имеют низкие диэлектрические потери и при высоких частотах противостоят действию озона и коронного эффекта, обладают дугостойкостью.

Изоляция из силиконовой резины соответствует условиям температурного класса Н, и силиконовые провода предназначены для применения в особо трудных производственных и климатических условиях.

Провода с изоляцией из силиконовой резины рекомендованы для эксплуатации при температурах от -50 до 180°C ; они могут применяться и при более высоких температурах, но это приводит к сокращению срока службы изоляции. Повышение температуры на 50°C вызывает уменьшение срока службы приблизительно на один порядок.

Сравнение с изоляцией из обычных органических каучуков показывает, что старение силиконовой резины при 200 — 300°C происходит с такой же скоростью, как старение резин на основе органических каучуков при 100 — 150°C .

Силиконовая резина значительно лучше других резин противостоит действию циклической тепловой нагрузки, так как при кратковременной экспозиции в условиях высокой температуры она восстанавливает свои свойства. Можно рассчитывать на такой срок службы, какой она имела бы при продолжительной эксплуатации в условиях средней температуры.

При укладке проводов и кабелей не рекомендуется наглухо закрывать их в трубках или каналах, так как при отсутствии доступа воздуха теплоустойчивость при продолжительной эксплуатации падает до 120°C .

Теплоустойчивость изоляции позволяет использовать ее при высоких температурах. Если провода эксплуатируются при обычной температуре, возможна их перегрузка. Так, силиконовый провод с сечением 120 мм^2 использовался при 730 A ; по истечении 2 ч температура стержня стабилизировалась на уровне 150°C , а температура на поверхности изоляции была на 40% ниже. Способность выдерживать нагрузку у аналогичного провода из обычной резины в два раза ниже. В более суровых условиях проводились измерения для провода с сечением 70 мм^2 ; в этом случае температура стержня стабилизировалась на уровне 170 — 180°C , а поверхность изоляции имела температуру на 40 — 50°C ниже.

Если провода с силиконовой изоляцией применяются в температурном классе F, то допустима временная перегрузка на 10%.

Возможность перегрузки током позволяет конструкторам электротехнического оборудования применять провода с меньшим поперечным сечением и таким образом снижать вес конструкции и расход меди.

При эксплуатации проводов в условиях высоких температур и более высокой нагрузки током благоприятно сказывается сравнительно высокое значение теплопроводности силиконовой

резины; оно в два раза выше, чем у обычных резин, и увеличивается с ростом нагрузки. Благодаря этому облегчается отвод тепла, ограничивается возможность местного перегрева и увеличивается срок службы изоляции.

При пайании проводов с силиконовой изоляцией необходимо особое внимание, так как при довулканизации проводов происходит потускнение блестящей поверхности провода, что ухудшает их паяние.

Гибкость проводов зависит прежде всего от эластичности металлического стержня. Она достаточно хорошая даже при толстой изоляции из силиконовой резины. Провода не теряют гибкости и при низких температурах. Наиболее высокую гибкость имеют канатные провода, которые изготавливаются из пучка тонких проводов.

Стойкость к многократным деформациям у силиконовой резины ниже, чем у нитрильного или натурального каучука, более низкую стойкость имеет хлоропреновый каучук; при высоких температурах, однако, это свойство силиконовой резины выше, чем у всех других типов каучуков.

Силиконовая резина имеет сравнительно низкое сопротивление раздиру и сопротивление к разрастанию порезов. Поэтому при укладке проводов и работе с ними не рекомендуется сгибать их таким образом, чтобы диаметр изгиба был больше пятикратного диаметра провода. Особенно это касается проводов большого поперечного сечения. Больше всего повреждений происходит при сгибании проводов вокруг острых граней. Провода нельзя также растягивать на шероховатой поверхности. Поэтому иногда их покрывают оболочкой из хлоропренового каучука либо защищают стеклотканью или проволоочной оплеткой. Перед укладкой провода его можно также оплести гибкой металлической сеткой.

Ниже рассмотрен промышленный ассортимент проводов с силиконовой изоляцией каблинского завода «Врхлаби».

Провода с изоляцией из силиконовой резины. Провода Si — одножильные с медным стержнем — выпускаются с поперечным сечением 0,2—16,0 мм² для номинального напряжения 250—750 В в зависимости от условий применения. Они хорошо зарекомендовали себя для подвода тока к электромоторам, трансформаторам, используются в нагревательных элементах, в самолетах, для электрической тяги, в телевизорах и во всех устройствах, работающих в широком температурном интервале.

Провода LSi имеют электропроводящие стержни, состоящие из медных луженых проволочек с резиновой изоляцией. Они выпускаются с поперечным сечением от 15 до 150 мм² для номинального напряжения 250—750 В; применяются главным образом в качестве гибких электрических подводов и соединений.

Провода LSiXK имеют такую же конструкцию, как провода Si, но, кроме того, у них есть защитная оболочка из стеклоткани, пропитанной кремнийорганическим лаком, которая обра-

зует механическую защитную оболочку и препятствует попаданию загрязнений и влаги; имеют такие же параметры, как LSi.

Провода LSiV напоминают LSi, но имеют усиленную изоляцию; предназначены для эксплуатации при напряжении 3000—6000 В. Выпускаются с поперечным сечением от 2,5 до 150 мм².

Провода HSiH могут быть двух-, трех- и четырехжильными. С поперечным сечением 0,35, 0,15, 0,5 мм² выпускаются двух- и трехжильные провода, а с поперечным сечением 0,75 и 4 мм² — двух- и четырехжильные для работы при напряжении 250—750 В. Применяются в качестве гибких подводов, преимущественно к источникам тепла и мощным осветительным приборам, например к рефлекторам, подвижным и переносным приборам и т. д.

Провода LSiP — многожильные, с проволоочной оплеткой. Около сердечника имеется подушка из губчатой силиконовой резины. Применяются для нагревательных плит и прессов.

Провода SYT — специальные провода, предназначенные для трансформаторов телевизоров, работающих под высоким напряжением. Силиконовая изоляция защищена теплостойким ПВХ. Она работоспособна при 105 °С. Провод предназначен для номинального постоянного напряжения 19 кВ.

Кроме указанных типов проводов выпускается ряд других специальных типов.

Провода LSiVO и LSiVY с поперечным сечением 1,34 мм² со свинцовой или поливинилхлоридной оболочкой, предназначенные для эксплуатации при номинальном напряжении 6000 В.

Провода RSi для рентгеновских аппаратов с поперечным сечением 1,34 мм² и номинальным напряжением 25 кВ, имеют высокое сопротивление изоляции — 50 000 Ом. Емкость провода длиной 10 м составляет 1200 ± 100 мкФ.

Провода LSiA для автомобилей предназначены для внутреннего соединения частей оборудования. Пучок проводов с общим сечением 0,5 мм² изолирован силиконовой резиной. Провод для зажигания имеет неметаллический сердечник из полупроводящей силиконовой резины. Сопротивление стержня колеблется в пределах от 15 до 25 Ом, так что нет необходимости в дополнительной изоляции. Преимуществом такого провода является высококачественное устранение помех в широком диапазоне частот и простота монтажа.

Провода ZSiL, ZSiLF для самолетов производятся в экранированном и неэкранированном исполнении. Они применяются для подвода высокого напряжения к системам зажигания для авиационных двигателей.

Другим типом провода для самолетов является бортовой одножильный огнестойкий провод LSiL с сечением 0,5—4 мм². Провода для самолетов пригодны для эксплуатации в тропических условиях. Такие провода при кратковременной эксплуатации выдерживают действие 400 °С и даже 1100 °С и действие

огня в течение 5 мин, при этом огонь не распространяется, и изоляция после сгорания продолжает защищать провода.

Провода для нагревательных термоэлементов. В таких проводах используют в качестве сердечника проволоку или термоэлементы из константана, никелина, алюмеля, хромеля или копеля. Они применяются в отопительной технике, например для обогрева ванн, защитной одежды, колонн или трубопроводов до 180 °С. Термоэлементы используются для измерения температуры до 500 °С в радиоактивных зонах. Хотя при такой температуре изоляция сгорает, кремневые остатки имеют сопротивле-

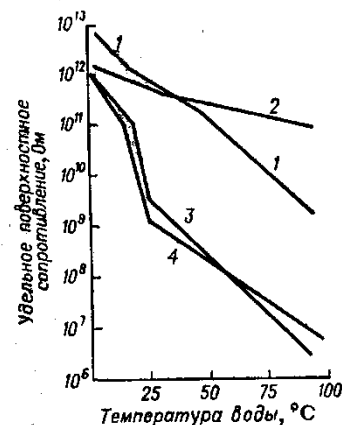


Рис. 21. Сопротивление изоляции различных типов резины: 1—бутилкаучук; 2—силиконовый каучук; 3—ПВХ теплоустойчивый; 4—ПВХ.

нах, в оборудовании для тропических районов; системах кондиционирования и автоматического регулирования; стерилизаторах с горячим воздухом; на транспортных средствах, таких, как самолеты, суда и поезда; для изоляции отопительных панелей под настилом полов; в холодильных системах и домашних холодильниках; телевизорах; сталелитейных цехах во влажной горячей среде на непрерывных линиях литья стали; в насосах. Применение таких проводов оправдало себя в электроприборах, например в электрических плитках, печах, утюгах, рефлекторах, прожекторах, хлебопекарных печах и сушилках. Они находят применение в электропоездах и трамваях, легковых автомобилях, автомобилях повышенной проходимости, а также в специальных аппаратах, используемых в химической, керамической, стекольной, металлургической, автомобильной и авиационной промышленности, в строительном деле, медицине, исследовательских лабораториях и в других областях.

Изоляционные трубки производятся с внутренним сечением от 0,5 до 16 мм² и с толщиной стенки 0,25—1,5 мм. Они про-

зрачны или окрашены в различные цвета; применяются для изоляции статорной обмотки двигателя, в тяжелых электрических вращающихся машинах и на открытых разработках, а также в машинах, работающих в усложненных производственных или атмосферных условиях.

Липкие профильные ленты, изготовленные из адгезивных смесей, являются самонесущими, имеют прямоугольное поперечное сечение, которое должно обеспечить получение равномерной изоляции. Ленты соединяются в холодном состоянии путем взаимного сжатия слоев и умеренного натяжения при наматывании. Компактное соединение образуется по истечении 10 ч, этот процесс можно ускорить нагреванием. С помощью ленты можно получить высококачественную электроизоляцию на различных формованных выводах и соединениях, например работающих под высоким напряжением, на изоляции катушек, стержней генераторов и т. п. Ленту можно применять для ремонта наружных кабелей, при этом пробивное напряжение ленты составляет 10 кВ, а сопротивление изоляции 10³ МОм.

В электротехнике наряду с указанными выше изделиями кабельной промышленности применяются технические формованные детали из силиконовой резины, например изоляторы, накопечники, защитные колпачки, конденсаторные втулки, различные кольцевые или квадратные профильные уплотнения для корпуса переключателей или приборов, амортизационные подушки из компактной или пенистой силиконовой резины для машин или приборов, уплотнения для наружных плиток, озонирующих камер, рентгеновских ламп, маслостойкие уплотнения для конденсаторов и трансформаторов, уплотнения для фар прожекторов, эксплуатируемых под водой, и для уличного освещения.

Из силиконовых смесей формуют штепсельные розетки и штепсели для применения в условиях относительной влажности выше 90%; стойкие к экстремальным температурам, ударам и вибрациям.

Применение силиконовой изоляции, например, в двигателях дает следующие конструкционные преимущества:

- 1) срок службы двигателя увеличивается не менее чем в 10 раз при тех же размерах, весе и мощности двигателя, что и при применении обычной изоляции;
- 2) размеры и вес двигателя можно уменьшить на одну треть, при этом мощность сохраняется;
- 3) мощность двигателя можно повысить на 30—40% при сохранении тех же размеров и веса.

Проводящие силиконовые резины применяются в производстве нагревательных элементов в виде пластин, пленок, лент и профилей. Нагревательные элементы изготавливают из проводящих спиралей, уложенных в изоляционные материалы. Используемая с этой же целью проводящую резину отличает более высокая гибкость, коррозионная стойкость, небольшой вес, теплостойкость и способность к самозатуханию. Проводящие

резины используются также в качестве токоотводов для статического электричества.

Электрическое сопротивление, а следовательно, и мощность нагревателей из проводящей резины можно при данном напряжении изменять, изменяя толщину проводящего слоя, величину поверхности. Теплота, выделяющаяся при использовании токопроводящей резины, ограничена теплостойкостью до 180 °С, при этом следует учитывать ограниченный срок службы нагревателей при высоких температурах.

Электрические соединения лучше всего помещать в пластичную сырую смесь и вулканизировать непосредственно при формировании нагревательного элемента. Так изготавливают подводный силиконовый кабель. Вулканизация может происходить в результате собственного нагревания при прохождении электрического тока. Поверхность нагревательной пластины необходимо изолировать стеклотканью или слоем непроводящей силиконовой смеси с повторной вулканизацией или же пастами, вулканизованными при нормальной температуре. Тепловой поток зависит от теплопроводности резины и теплопередачи с нагревательного элемента в нагреваемую среду.

Проводящие силиконовые резины применяются для изготовления обогреваемых стеклоочистителей оконных стекол, для нагревательных элементов. Нагревательные ленты из проводящей резины служат для обогрева трубопроводов в химической промышленности, с целью предотвращения их замерзания, кроме того, они применяются в производстве пластмасс, при прессовании фанеры, для обогрева двигателей, для размораживания частей самолетов, замерзшего водопровода.

Силиконовые провода, изоляционные материалы и технические формованные изделия применяются в производстве материалов, предназначенных для эксплуатации в усложненных условиях, под водой, в горячих цехах, в железнодорожном транспорте, в автомобильной, судостроительной и авиационной промышленности. Так, у самолетов и судов при использовании кабелей с кремнийорганической изоляцией экономия пространства, по сравнению с органической изоляцией, составляет 30%, а экономия веса — 20%. У больших грузовых самолетов экономия в весе достигает 20 т.

Интересным конструкционным материалом является тип силиконовой резины, способный к усадке при нагревании. Такая резина применяется в виде рукавов для соединения кабеля и других изделий из кремнийорганической резины.

Силиконовые смеси ВНТ применяются, главным образом, для заливки обмотки электродвигателей, для обеспечения защиты обмотки от влаги, пыли, атмосферных влияний и вибраций. Они способствуют отводу тепла, так что отпадает необходимость в охлаждении. Стало обычным применение этих смесей для герметизации электронных контрольно-измерительных приборов, предназначенных для самолетов и ракет.

Для заливки электронных приборов применяются также прозрачные смеси ВНТ; в этом случае дефекты легко заметить, их можно устранить и детали вновь залить. В качестве примера можно назвать заливку трансформаторов высокого напряжения, изоляция которых разрушается под действием ионизации. Заливка воздушного пространства между обмоткой обеспечивает надежную эксплуатацию.

Лакокрасочные типы резиновых смесей ВНТ применяются для пропитки изоляционных трубок из ткани, главным образом, стеклоткани, для нанесения покрытия на оплетку проводов и т. п.

Заливочные материалы служат для изготовления гибких форм для отливки литьевых пластмасс — эпоксидных, полиэфирных или акриловых смол, при производстве опытных образцов электротехнических деталей.

6.2. НЕТОКСИЧНОСТЬ

Широкое применение силиконовых резин в медицине, здравоохранении, фармацевтической и пищевой промышленности обусловлено многими ее свойствами, и в первую очередь нетоксичностью. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Живой организм переносит присутствие силиконовой резины лучше, чем присутствие большинства других материалов. Это объясняется ее гидрофобными свойствами, а также ее физической, химической и биологической инертностью, которая проявляется в том, что даже продолжительный контакт с тканью человеческого организма или жидкими продуктами в теле человека не приводит к болезненным реакциям, воспалению или опухолям. Силиконовая резина не вызывает аллергических реакций. Если она приготовлена надлежащим образом, то реакцию ткани при использовании резины в теле человека с медицинской точки зрения можно охарактеризовать как «нормальный процесс заживления в стерильной ране».

2. Силиконовая резина выдерживает продолжительную тепловую нагрузку, поэтому ее можно повторно стерилизовать в автоклаве или в горячем воздухе, не опасаясь изменения физических или химических свойств. Тепловой способ более надежен, чем методы холодной стерилизации антисептиком.

Силиконовая резина должна быть хорошо приготовлена особенно для целей имплантации. Пыль, соринки или отпечатки пальцев на поверхности могут вызвать реакцию, которая затем приписывается действию силиконовой резины. Поэтому необходимо помнить, что очистка поверхности и стерилизация — не одно и то же. Большинство стерилизующих растворов адсорбируется на материале, и их необходимо тщательно удалять. В связи с этим отдается предпочтение стерилизации паром в стандартных условиях или в горячем воздухе при 150 °С в течение нескольких часов. При применении пенистой резины в автоклаве может произойти коробление закрытых ячеек, и поэтому

лучше прибегнуть к вывариванию в кипящей воде, сушке и стерилизации в горячем воздухе.

Почти все реакции ткани, приписанные действию силиконовой резины, возникли в результате применения немедицинского типа резины или же из-за неправильного приготовления резины, преимущественно из-за холодной стерилизации.

3. Силиконовая резина не поддается старению, ее свойства не изменяются под действием кислорода, озона, УФ-облучения и даже давления; при деформации она полностью восстанавливается и может быть приготовлена с широким диапазоном жесткости (твердости). Таким образом, можно рассчитывать, что срок службы резины в живом организме составит несколько десятков лет. Например, тонкие пластинки, имплантированные в тело крыс, по истечении 17 мес. не показали существенных изменений. Силиконовые мозговые дренажи не претерпевали никаких изменений за 8 лет после имплантации.

Антиадгезионные свойства силиконовой резины препятствуют слипанию ее с тканью. Поэтому ее можно применять в качестве надежных дренажей и вкладок для предотвращения прилипания и сращения. Если требуется прилипание к ткани, силиконовую резину можно комбинировать с другим искусственным материалом, в который ткань врастает.

4. Силиконовая резина принципиально отличается от других резин газопроницаемостью. Это свойство имеет большое значение при применении не только в живом организме, где благодаря газопроницаемости не образуется различного противодействия и возможен обмен паров и газов, но и в аппаратах искусственного кровообращения.

5. Силиконовая резина сохраняет эластичность и при низких температурах.

6. Силиконовая резина является превосходным электроизолятором и часто применяется в производстве медицинских, главным образом электронных, аппаратов.

7. Не менее важное значение для применения в медицине имеет хорошая обрабатываемость смесей на основе силиконовых каучуков. Они представляют собой легко формуемую замазку, которую можно вулканизовать без применения давления. Для имплантатов важное значение имеет форма. Следует иметь в виду, что материал, приспособляющийся к организму — искусственный и что острые края сами по себе в теле не исчезнут. Вторичное трение может привести к эрозии, повреждению, нагноению и воспалению ткани, и в этом случае имплантаты остаются как бы инородным телом, не образуя единого целого с живым организмом. Имплантаты следует вводить по возможности глубже, лучше всего под слой жира, а не в места, где существует опасность эрозии в результате травмы и где возможно движение или натяжение ткани. В связи с тем, что около имплантата фибропластическая активность почти полностью отсутствует, возможность перемещения имплантата по существу не ограничена.

Некоторые фирмы выпускают специальные смеси для применения в медицинских целях, причем приготовлению смесей уделяется большое внимание: например, фирма «Дау Корнинг» предлагает смеси ВВТ силластик 370, 372, 373, различающиеся по твердости. Смеси содержат различные перекиси, например в состав смеси силластик 370 входит перекись бензоила и вулканизовать ее следует под давлением в прессе или в автоклаве. Две другие смеси можно вулканизовать без применения давления в горячем воздухе или в кипящей воде.

Смеси на основе силиконового каучука ВВТ вулканизуются при нормальной температуре. Они поставляются в виде двухкомпонентных смесей и представляют собой слаботекучие пасты, которые можно вводить методами нанесения или инъекции в полости живого организма, где они вулканизуются под действием влаги без выделения реакционного тепла.

Разработан рецепт пенистой резины, вспенивание которой происходит в ходе процесса вулканизации. Эта резина может быть применена для изготовления легкого наружного протеза и губчатой клизмы, используемой в диагностике заболеваний.

Однокомпонентные и двухкомпонентные смеси силиконовых резин имеют такие же свойства, как силиконовая резина (ВВТ). Для вулканизации двухкомпонентных смесей применяются катализаторы в основном двух типов — дилаурат дибутилолова или октоат олова. Первый при применении в живом организме вызывает сильную реакцию ткани, и его можно использовать только для наружного контакта с кожей.

Октоат олова обеспечивает быструю вулканизацию и относительно безвреден, если он хорошо диспергирован в смеси, в противном случае контакт с кожей недопустим. По данным производителя этого катализатора, летальная доза DL_{50} составляет более 5000 мг на 1 кг массы тела.

Смеси применяются в качестве защитных покрытий для других имплантированных частей, например электронных приборов, проводов и т. п. Если резина хорошо стерилизована, то ее можно с успехом использовать для имплантации.

Более широкое применение находит силиконовая резина ВВТ, так как она имеет высокую прочность и твердость; для медицинских целей выпускается в различной форме, например, в виде блоков, пленок, шариков, или же непосредственно формуется для контактного применения в стерильной упаковке.

Еще одним типом силиконового каучука является клей силластик В, медицинский адгезив (не вулканизуется и сохраняет клейкость продолжительное время).

Большое значение имеет применение силиконовой резины как заменителя мозговых оболочек и в качестве дренажных трубок (их было введено около 40 000). Из силиконового каучука изготавливают дренажи, применяемые при водянке головного мозга. Гуммированные силиконовой резиной полиэфирные ткани применяются как заменители гортани, при хирургическом

лечении дефектов черепа. Смеси, вулканизованные при комнатной температуре, впрыскиваются под кожу с целью увеличения объема мышцы, например при устранении морщин; смесь затвердевает, образуя гель. Такие смеси препятствуют адсорбции жидкой смеси организмом, как это имело место при использовании силиконовых масел. Подобный кремнийорганический материал применялся для гортани, для исправления дефектного носового произношения.

В пластической хирургии применяется много формованных изделий для лица и шеи, моделирования подбородка, носа, полости рта, ушных раковин и т. п. Поскольку для мягкой части лица нужен мягкий материал, из силиконовой пенорезины были изготовлены заменители, которые при малых напряжениях испытывают деформацию (например, при изменении выражения лица). Силиконовая резина активно препятствует новому росту костной ткани. Изготовленные из силиконовой резины протезы и крупные части лица, по сравнению с твердыми пластмассами имеют преимущество в эластичности, способности сохранять цвет; они легко моются, стерилизуются, жизнестойки: через четыре года использования не было замечено никаких изменений. Силоксановая резина находит применение и для хирургической замены глаз или для различных устройств около глаза; таких операций в мире было проведено около тысячи.

Вулканизованный при нормальной температуре каучук, налитый вокруг расширяющейся артерии, после застывания препятствует дальнейшему функционированию органа.

Силиконовые пены применяются для предупреждения загноения язв после ожогов.

Были проведены успешные опыты по замене бронхов и пищевода.

Из силиконовой резины изготавливаются и искусственные сердечные клапаны. Наиболее известным является клапан Старра — Эдвардса с шариком из силиконовой резины в платиновой решетке, который в процессе операции вводят в сердечную ткань. Такие клапаны были введены в США 4000 пациентам.

Были сконструированы и искусственные сердце и почки. Пока они использовались только в опытах на животных (рис. 22).

Шланг из силиконовой резины применяется как замена железистых и мочевых протоков, а также как материал для замены сосудов и для различных дренажных трубок после операций. Например, при применении в качестве мочеточников была установлена пригодность имплантата даже через 18 мес., когда пациент уже более не контролировался. Губчатая силиконовая резина, наполненная мягким силиконовым гелем, используется в легочной хирургии. Были изготовлены искусственные сухожилия или вставки, помещенные в ткань, которые удаляются после заживления.

Благодаря стойкости к действию бактерий, ферментов и хи-

мических реагентов в полости рта силиконовая резина используется как материал для зубных протезов.

Оттисковые смеси, вулканизованные при нормальной температуре, служат для снятия оттисков; их эластичность и способность к сохранению объема гарантирует возможность снятия и моделирования форм с точной воспроизводимостью и без дефектов. Оттиски могут храниться неограниченно долго без соблюдения особых условий обращения.

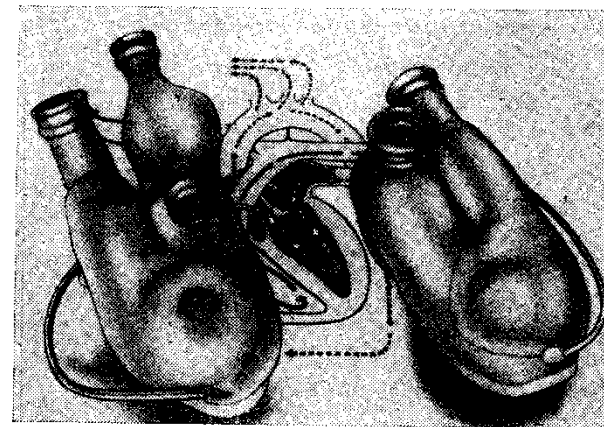


Рис. 22. Искусственное сердце, изготовленное с применением кремнийорганических материалов.

В ЧССР силиконовые оттисковые материалы известны под маркой дентафлекс (производство народного предприятия «Дентал»).

Адгезивные смеси используются для создания пружинящей прокладки между частями зубных протезов, между зубами и челюстью.

Оттисковые или литевые силиконовые смеси, вулканизирующиеся при нормальной температуре, служат для изготовления лечебных вкладок в обувь или других средств, исправляющих дефекты формы ступни.

Пласто-эластические замазки на основе борсилоксанов применяются для восстановления работоспособности пальцев или ладоней рук после ранения или в результате профессиональных заболеваний у машинисток. Замазка становится пластичной после небольшого разминания, при более быстрых, отрывистых движениях оказывает большее сопротивление и таким образом используется для лечебной физкультуры.

Изоляция, уплотнители, силиконовые проводники используются для электрохирургических инструментов, например в качестве электродов для снятия электрокардиограмм,

предназначенных для длительного изучения сердечной деятельности летчиков или спортсменов. Используются кремнийорганические О-образные уплотнители в инъекционных шприцах. Трубки, главным образом в прозрачном исполнении, находят применение при переливании крови в качестве катетеров и зондов. Для всех этих материалов важна возможность простой стерилизации; гемолиз крови на стенках не наблюдается, они не токсичны и не зарастают. По этой же причине они применяются в качестве различных деталей приборов для оксигенирования крови. Силиконовые трубки применяются в конструкции импульсных насосов для той же цели.

В ветеринарии силиконовые резины применяются для искусственного оплодотворения скота, поскольку остальные каучуки токсичны для спермы. Благодаря стойкости к жирам силиконовые резины нашли применение в доильных установках в качестве уплотнителей, шлангов и сосков.

Расширено производство пробок для лекарственной посуды, главным образом для бутылочек с антибиотиками. Для грудных и маленьких детей из силиконовой резины изготавливаются соски, резиновые пеленки, которые также нашли применение в качестве подложек на операционных столах.

В пищевой промышленности применяются уплотнители и шланги на автоматических линиях при обработке жиров и пищевых масел, при транспортировке молока, изготовлении консервов и т. п. Изготавливаются транспортные ленты для непрерывной стерилизации, уплотнения в холодильных установках.

6.3. СТОЙКОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Силиконовые резины, стойкие к действию горячих масел, применяются прежде всего в моторах автомобилей, охлаждаемых воздухом, где они служат наиболее надежными уплотнителями. Моторы, например Татра Т 603, нуждаются в уплотнениях, которые в контакте со смазочными маслами выдерживали бы температуру 150—180 °С.

Профильные уплотнения используются в отопительных устройствах, турбокомпрессорах, сушилках, в осветительных приборах, в установках для переработки пластмасс.

Оптические приборы оснащаются уплотнениями из кремнийорганической резины в тех местах, где есть опасность нагревания вследствие оптического действия линзы.

Уплотнения необходимы в дизельных моторах и электромоторах, на турбинных приводах, масляных охладителях, тормозных и амортизирующих передачах, в установках промышленной очистки воздуха и масел. В моторах хорошо зарекомендовали себя уплотнения водяного охлаждения, кожухов, вентилях, затворов вентилях, статические и изоляционные уплотнения валов.

Демпфирующие свойства силиконовых резин используют при установке станков и измерительных приборов, испытывающих вибрацию.

Кремнийорганические ленты служат для транспортировки горячих материалов при обработке металлов, пластмасс, клеев, клеев, например клеев или шоколадных масс, конфет, при вспенивании полиуретанов и для доставки горячего стекла в производстве ламп накаливания.

В металлургии применяются резиновые валки и приспособления для нанесения горячих материалов, например расплавленных пластмасс на бумагу, алюминиевую фольгу и т. п., в качестве матриц для нанесения оберточных материалов при нагревании и т. д.

Широкие рабочие ленты из силиконовой резины применяются при нанесении паст ПВХ на микропористый гранитол.

Прокладки из силиконовой резины предохраняют горячее стекло от тепловых ударов, способствующих его растрескиванию.

Шланги служат для соединения трубопроводов в распределительной системе горячего воздуха в самолетах, судах и других транспортных средствах.

Уплотнения применяются главным образом в реактивных двигателях, где чередуются высокие и низкие температуры. В керамической промышленности применяются ленты для транспортировки горячих изделий и для изготовления приводных ремней, работающих при повышенных температурах. Кремнийорганические материалы применяются в литейном производстве при кокильной отливке. Силиконовая резина стойка к действию расплавленных металлов, и поэтому ее используют для съема излишков олова с проволоки или листа.

Изучался срок службы манжет в оборудовании для автоматического прессования, причем манжеты эксплуатировались при 150—160 °С в среде масла. За полтора года они не получили повреждений, в то время как срок службы манжет из нитрильного каучука составляет 14 дней.

Из силиконовой резины, нанесенной на текстиль, вырабатываются подошвы обуви для работающих при высокой температуре, например при ремонте кладки печей и т. п. Прессуются вентили и регулирующие мембраны для приборов, работающих при нагревании в горячем воздухе либо при низких температурах, уплотнения в приборах для металлизации в вакууме, штепелей для маркировки горячих изделий или расплавов при повышенной температуре.

6.4. СТОЙКОСТЬ К ДЕЙСТВИЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Стойкость силиконовых резин к действию охлаждающих жидкостей (например, аммиака, двуокиси серы и фреонам) используется при изготовлении уплотнителей в морозильных установках. Стойкость к действию двуокиси серы, перекиси

водорода и других окисляющих продуктов важна в химической промышленности, где нашли применение силиконовые резиновые смеси, вулканизирующиеся при нормальной температуре (выпускаются в виде замазок).

Ткани, покрытые силиконовой резиной, служат в резиновой промышленности как упаковочный материал для клейких каучуковых смесей.

6.5. АНТИАДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Валки из силиконовой резины обладают антиадгезионными свойствами по отношению к большинству органических каучуков; в обувной промышленности они используются для нанесения рисунка на гранитол, ПВХ или другие материалы.

Из силиконовой резины прессуют формы для приготовления шоколадных плиток и конфет, для получения рисунка на хлебобулочных изделиях, для отливки изделий из воска, например изготовления декоративных свечей.

Благодаря хорошим диэлектрическим свойствам пленка и слоистые материалы из силиконовой резины используются в качестве подкладок под высокочастотные сварочные аппараты, либо при индукционном сваривании полиэтиленовых и других пленок. Силиконовые смеси, вулканизирующиеся при обычной температуре, нашли применение в целом ряде отраслей как материал, пригодный для отливки экспериментальных образцов и изготовления гибких форм, а также для снятия оттисков при дефетоскопии плотных материалов и в криминалистике.

В эластичные формы из силиконовых резин можно отливать целый ряд заливочных пластических масс, например акриловые, эпоксидные или полиэфирные смолы. Они выдерживают температуры выше точки плавления низкоплавких металлов и могут применяться для отливки гипса. Все эти материалы очень легко вынимаются из силиконовых форм без применения смазочных материалов.

Эти свойства используются в изобразительном искусстве, особенно в скульптуре и художественных промыслах, например для шпатлевания стеклянных витражей, в бижутерии — при обработке низкоплавких металлов, как вспомогательный материал при сваривании металлической бижутерии, при склеивании эпоксидными смолами и т. п.

В строительстве применяются формы при изготовлении декоративных рам, рельефов. Из силиконовых смесей, вулканизирующихся при комнатной температуре, отливаются тисненые маллярные валки для получения рифленой поверхности.

Смеси хорошо зарекомендовали себя при снятии копий с исторических рельефов (например, в Египте на территориях, предназначенных для затопления).

Бумага, пропитанная силиконовыми составами, вулканизирующимися при комнатной температуре, применяется для изготов-

ления клейких лент и в качестве предохранительных, промежуточных слоев между декоративной и обоейной самоприклеивающейся пленкой из пластических масс.

6.6. АТМОСФЕРО- И ОЗОНОСТОЙКОСТЬ

На этих свойствах основано использование силиконовых резин в гражданской и военной авиации для уплотнения дверей, иллюминаторов, кабин и грузовых отсеков в барокамерах и в самолетах, летающих в стратосфере. Из силиконовой резины изготавливают кислородные маски, учитывая их стойкость к действию кислорода, физиологическую инертность и хорошие деформационные свойства.

Отличная стойкость к старению и простота применения однокомпонентных и двухкомпонентных смесей используются в строительстве. Современные строительные конструкции, элементами которых являются раздвижные стены, конструкции из предварительно напряженного бетона, сборные панели, требуют щелевых замазок, где лучше всего себя зарекомендовали силиконовые герметики. Простая техника нанесения выдавливанием из труб с помощью металлических пистолетов или под действием избыточного давления делает возможным их немедленное использование без какой-либо подготовки и не зависит от погодных условий, времени года, а также температуры.

Силиконовые герметики вулканизуются под действием влаги воздуха и за 20—30 мин образуют покрытие, предохраняющее от пыли и загрязнений. Простота обработки и неограниченный срок службы в любой среде вполне компенсируют их высокую стоимость. Они не содержат растворителей, не дают усадки и при любых температурных условиях эластичны.

Кремнийорганические материалы применяются в строительстве не только для заделывания швов строительных элементов, но и для приклеивания плиток керамической или стеклянной облицовки, в качестве уплотнения труб мусоропроводов, туалетов, колен ванн, умывальников, душей, оконных рам и т. д. В стенах или на крышах ими уплотняют вентиляционные шахты, вентиляторы, водосточные трубы и т. п. Замазки классифицируются по характеру наносимых поверхностей (пористая или гладкая). Часто для улучшения адгезии применяются клеи и праймеры.

6.7. ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ

Усовершенствовано производство мембран с пропускной способностью в 1000 раз большей, чем у пленок из пластмасс, применяемых для обертки. Разные газы проходят через мембрану из силиконовой резины с различной скоростью, благодаря чему наблюдается избирательное разделение. Это свойство находит применение в ряде областей, например в конструкциях космических кораблей, где отверстие с мембраной

делает возможным удаление нежелательных паров воды и двуокси углерода в безвоздушное пространство, между тем как оставшийся воздух обогащается кислородом, поскольку пары воды проникают в 80 раз быстрее, чем кислород.

Мембраны применяются и в наземных условиях для удаления влаги воздуха.

Кислород проникает через мембрану более чем в 2 раза быстрее, чем азот, что способствует обогащению воздуха кислородом. Овощи, упакованные в полиэтиленовые мешки с мембраной из силиконовой резины, остаются в течение многих недель свежими, не высыхают и не гниют благодаря повышенной концентрации азота.

Возможность применения мембран под водой весьма перспективна, потому что здесь используется осмотическое давление воды, в которой растворен воздух. Мембрана не пропускает воду, но пропускает газы, так что она выполняет функцию жабр у рыб. Такая мембрана, с одной стороны, является источником кислорода для дыхания и, с другой, позволяет получать воду, очищенную от газов, которую можно использовать для питья. Применение таких мембран планируется в системе очистки воздуха в подводных лодках, батискафах и научно-исследовательских подводных станциях, при конструировании устройств, работающих по принципу жабр, в лечебных дыхательных приборах, искусственных легких, кислородных приборах для военных и гражданских целей, для усовершенствования скафандров с целью удаления паров воды. Другими областями применения являются установки для кондиционирования воздуха, в домашнем хозяйстве и при промышленном разделении и концентрировании газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Soušek J. Elektrotechnik, 23, 160 (1968).
2. Wacker-Chemie GmbH. Heissvulkanisierender Silikonkautschuk. München, 1964.
3. Soušek J., Martin J. Elektrotechnik, 22, 135 (1967).
4. Soušek J., Martin J. Elektrotechnik, 22, 360 (1967).
5. Imperial Chemical Industries Ltd. ICI-Silicone Rubber. The Kynoch Press, Birmingham 309/53/808.
6. Wegehaupt H. Maschinenmarkt, 64, 256 (1961).
7. Wacker-Chemie. Leitfähiger Silicongummi. SM-6710-618.
8. Blochsmar R., Braley S. The Silicones in Plastic Surgery. Annual Meeting of the American Association of Plastic Surgeons, Chicago, 15. 5. 1964.
9. Dow Corning Corp. Heat-Vulcanizing, Medical Grade Silicone Elastomers. Dow Corning Center for Aid to Medical Research, CPO 919.
10. Dow Corning Corp. RTV Medical Grade Silicone Elastomers. Dow Corning Center for Aid to Medical Research, CPO-918.
11. Bažant V., Chvalovský J., Rathouský J. Technické použití silikonů. SNTL, Praha, 1959.
12. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
13. Kyrál V., Svehla K., Faix Z. Silikony v lékařství, Čas. lék. čes. 105, 310 (1966).
14. Rubb. World, 151, 288 (1964).

Приложение 1 **Ассортимент силиконовых продуктов, выпускаемых в СССР**
(химический завод «Синтез» Копли)

Силиконовый продукт	Марка	Спецификация продукта	Основные области применения
Масло	Лукойд М 10-500 Лукойд М; D _D 611	Метилсилоксановые масла различной вязкости Метилфенилсилоксановое масло	Гидравлические и амортизационные жидкости, жидкие диэлектрики, теплоносители и хладагенты, продукты для косметических и фармацевтических изделий, медицины и хирургии, добавки к лакокрасочным покрытиям, жидкости для смазки приборов, пеногасители, добавки к полирующим материалам для полов и мебели, автокосметика, масла для диффузионных насосов
Вазелины	Лукосан М 11; М 14; М 20; MR 144	Метилсилоксановые вазелины	Электроизоляционные изделия, смазки для приборов, защита от коррозии, вспомогательные средства для специальных эмалей
Смазочные масла	Лукосан STU 14, 16, 35, 44, 45	Метилфенилсилоксановые смазки с добавками для улучшения смазывающей способности	Смазка для подшипников и оборудования, работающего в динамических условиях в коррозионных средах при температурах от -50 до +250 °C
Пеногасители	Лукосан М 07; М 02; А 311	Метилсилоксановые масла, выпускаемые в различных удобном для продажи виде (полужидкие пасты, жидкости, эмульсии)	Пеногашение пенящихся растворов в пищевой, фармацевтической, текстильной и бумажной промышленности, пеногашение минеральных масел, асфальтовых и смолистых пропиточных материалов, применение в ветеринарии
	Эмульсии 60 S; 60 G	Метилсилоксановые 60%-ные эмульсии для литейной и резиновой промышленности	Разделительные агенты при отливке оболочек и отливке в формы, для отделения от форм, в резиновой промышленности при вулканизации шин и т. д.

Силиконовый продукт	Марка	Спецификация продукта	Основные области применения
Гидрофобные агенты	Лукоойл II	Метилгидридсилоксановое масло	Для гидрофобизации стекла, керамики, пластических масс, текстильных материалов
	Лукоойл HE 60	Водная эмульсия метилгидридсилоксанового масла	
	Лукофоб N, Z, L	Раствор метилсиликоновой эмульсии	Пропиточные средства для строительных материалов
Лаки	Лукосил 150; 200; 150 X; 200 X, 9	Метилфенилдиэтилсилоксановые лаки	Изоляция электрических моторов и крупногабаритных моторов, работающих в температурном интервале Н (длительные нагрузки до 180 °С), для производства слоистых пластиков
	Лукосил SB 150; 4101; 4102; M 101; M 123	Модифицированный метилфенилдиэтилсилоксановый лак	
	Луколор M 250; M 350	Метилсиликоновые лаки	
Лакоокрасочные материалы	BAL-K-2100	Пигментированные метилсилоксановые лаки	Лакоокрасочные покрытия для оборудования, испытывающего действие повышенных температур и коррозии
		Серебрянка на основе метилсилоксанового лака	Покрывания для отопительных систем, печей, реакторов, выхлопных труб моторных подвижных установок, работающих при температурах до 500 °С
Каучуки	Лукопрен G, 1510, 1610, 1710, 1810, 1400, 1500, 1600, 1700, 8600, 8710, 8570, 6510, 4510	Метилвинилные и метилвинилфенильные резиновые смеси твердостью по Шору от 50 до 80, обрабатываемые прессованием и шприцеванием, вулканизуемые при повышенных температурах	В производстве резиновых изделий, получаемых прессованием и шприцеванием, при изготовлении изоляционных шлангов и кабелей

Кабели, отопительные элементы			
Лукопрен G 8670; G 1000	Лукопрен N 1000, 1522, 1725, 8000	Полупроводящая смесь	Маканье и заливка электрических и электронных деталей. Производство разъемных резиновых форм для отливки пластмасс и низкоплавления материалов. Заготовка отливок для художественных изделий, а также в медицине, биологии и криминалистике. Производство различных прокладок и эластичных шайб
	Лукопрен N 1692	Двухкомпонентные замазки для заделывания щелей	Эластичное разъемное соединение различных материалов, например металла и стекла. Формующиеся и прокладочные материалы для крепления металлов, эластичные уплотнения для химического оборудования, подвергающиеся действию высоких температур и агрессивных сред
	Лукопрен T 1990	Эластичная невулканизованная замазка	Уплотнение для проводки электрических распределительных устройств и выводов для взрывоопасных сред
	T 1492	Однокомпонентная каучуковая замазка, вулканизуемая под действием влаги воздуха	Применяется в строительстве, домашнем хозяйстве, в лабораторной практике
	T 1592, T 1692	Однокомпонентная каучуковая замазка для заделки щелей, углублений и т. п., вулканизуемая под действием влаги воздуха	Замазки для склеивания силиконовых вулканизатов, уплотнений, для эластичного соединения твердых материалов
В 111, 221, 227, 231, 237			
		Силиконовые соединительные праймеры	Для склеивания всех типов силиконовых резин и других материалов, например металлов, стекла, пластмасс и т. д.

Свойства силиконовых каучуков и резиновых смесей, выпускаемых иностранными фирмами
В таблице приняты следующие сокращения фирм:

АСА — Имперал Кемикл Индастриз (США);
Б — Байер (ФРГ)
В — Вакер-Хеми;
ВЦНЗ — ВЦНЗ, г. Колин, ЧССР;
Дж. Эл — Джeneral Электрик (США);

ДК — Дау Корнинг (США);
МС — Миллаид Сидконз (Англия);
РП — Рол Пуленк (Франция);
С — Согесил (Италия);
СИСС — СИСС (Франция);

Т — Торау (Япония);
То — Тошиба (Япония);
ХВ — Хеми Верк (ГДР);
ШЕ — Шен-Егус (Япония).

Назначение	Характеристика, область применения	Твердость по Шору	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Средняя разрывная нагрузка, Н/мм	Температура хрупкости, °С	Остаточное удлинение, %	Электрическая прочность, МВ/мм	Диэлектрическая прочность	Латентное углеродное содержание, %	Продукты и фирмы-изготовители
------------	------------------------------------	-------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------------	---------------------------	-------------------------	--------------------------------	---------------------------	------------------------------------	-------------------------------

Общего назначения

Метилвинилсилоксановые каучуки

С повышением механических свойств

Метилвинилсилоксановые каучуки с небольшим содержанием фенильных групп

Для эксплуатации при высоких температурах

Метилвинилфторсилоксановые каучуки с небольшим содержанием фенильных групп

Отоалкилсилоксановые каучуки

Линейные каучуки с мол. массой 350 000—650 000

SE 30, 31, 33 (Дж. Эл), RS(B), TSE 200, 201 (Т), E 303 (АСА), Gomme 440 (СИСС), GI 7100 (ХВ), СКТВ(СССР), G 1000 (ВЦНЗ)
SE 52, 54 (Дж. Эл), GI 7300 (ХВ), Gomme 440 (СИСС)

SE 76 (Дж. Эл), E 350 (АСА), СКТВ 803 (СССР), 400 (ВЦНЗ)

Каучуки (ВВТ)

Резиновые смеси (ВВТ)

Общего назначения

Смеси на основе метилвинилсилоксановых каучуков и наполнителей

С повышением механических свойств

Смеси на основе метилвинилфторсилоксановых каучуков и наполнителей

Каучуки с повышенной термостойкостью

Смеси на основе метилвинилфторсилоксановых каучуков и наполнителей

Для смесей, устойчивых к растворителям и маслам

Смеси на основе фторалкилсилоксановых каучуков и наполнителей

Свойства изменяются в широком диапазоне в зависимости от свойств каучуков и наполнителей

10731А, 10731А (РП), Base 433 (ДК, СИСС, С)

LS 422 (ДК, СИСС, С), K 1203 (ЮК)

Base 432 (ДК), SE 404, 406 (Дж. Эл), KW 1300, 1320 (ЮК), полисил 2432, 2449, 2498 (МС), DP 367 (АСА), меланс майтр 10740, 10760 (РП), Base 432 (СИСС), R 125V, R130V, R 133V, R145V (В), 1400 (ВЦНЗ)

Резиновые смеси и вулканизаты на их основе (ВВТ)

Общего назначения

Легко обрабатываемые смеси для формования и шприцевания

40

300—400

5—7

15—25

1 700

3,0—3,3

(2—3) · 10³

241 (ДК), SE 4404 (Дж. Эл), K 1044 (ЮК), DP 2451 (МС), RP 40 (РП), TSE 211-50 (Т), SRX 85U (То)

50 (ДК), SE 4511 (Дж. Эл), K 1045 (ЮК), 2452 (МС), E 313/50 (АСА), RP 50 (РП), N 634 (ХВ), I 1338 (СССР), G 1510 (ВЦНЗ), SE 4611 (Дж. Эл), K 1046 (ЮК), 2453 (МС), E 313/60 (АСА), TSE 211-6U (Т), SRX 86U (То), 50 (СИСС, С), KE 550 (ШЕ)

SE 4711 (Дж. Эл), K 1047 (ЮК), 2454 (МС), E 313/70 (АСА), RP 60 (РП), ИРП 1389 (СССР), G 1610 (ВЦНЗ), TSE 211-74 (Т), SRX 87U (То)

80 (ДК), SE 4811 (Дж. Эл), K 1048 (I—OK), 2455 (МС), RP 70 (РП), NG 347 (ХВ), ИРП 1400 (СССР), G 1710 (ВЦНЗ), TSE 2118U (Т)

E 313/90 (АСА), RP 80 (РП), NG 368 (ХВ), ИРП 101 (СССР), G 1810 (ВЦНЗ), 80 (СИСС, С)

Назначение	Характеристика, область применения	Твердость по Шору	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Сопротивление разрыву, Н/мм	Температура хрупкости, °С	Остаточное удлинение, %	Эксплуатационная прочность, МПа	Диэлектрическая прочность	Тангенс угла диэлектрического потерь	Продукты и фирмы-изготовители
Для изделий с повышенной морозостойкостью	Смеси для применения при низких температурах (до -90 °С). Изделия для холодильной промышленности, авиации, космоса и т. д.	30	400—800	400—800	10 000—15 000	-90	15—35	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	S 6557U (ДК), SE 525 (Лис, Эл), RP 35 (РП), S 6508 (СИСС)
		40	300—400	300—400	10 000—15 000	-90	10—20	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	SE 5401 (Дж, Эл), 2461 (МС)
		50	300—400	300—400	10 000—15 000	-90	10—20	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	651 (ДК), SE 551 (Лис, Эл), K 1235 (ЮК), 2462 (МС)
		60	250—350	250—350	10 000—15 000	-90	10—20	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	SE 5601 (Дж, Эл), 2463 (МС)
		70	200—300	200—300	10 000—15 000	-90	10—20	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	SE 5701 (Дж, Эл), 2664 (МС), RP 75 (РП)
Для изделий с повышенной термостойкостью	Для резин, эксплуатируемых при повышенных температурах (длительная эксплуатация)	80	150—250	150—250	10 000—15 000	-70	10—20	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	675 (ДК), 2465 (МС)
		50	300—400	300—400	10 000—15 000	-70	10—20	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	52 (ДК), SE 751 (Дж, Эл), 2476U (МС), E 360/50 (АСА), S 152 (СИСС), 52 (С), ИШ 344 (СССР), TSE 220-5U (Т), SH 52 (То)
Для изделий с повышенной прочностью	Жесткие резиновые смеси для изделий с высокой прочностью при разрыве, сопротивлением раздиру и высокой износостойкостью	60	250—350	250—350	10 000—15 000	-70	15—25	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	2488 (МС), E 360/60 (АСА), 60S (СИСС), TSE 220-6U (Т), SH 35 (То)
		70	200—300	200—300	10 000—15 000	-70	15—25	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	E 360/70 (АСА), TSE 220-7U (Т)
		80	150—250	150—250	10 000—15 000	-70	15—25	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	82 (ДК, С), E 360/80 (АСА)
		40	400—600	400—600	10 000—15 000	-70	15—25	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	6565U (ДК), 10706 A/40 (РП), R340V, PV (В), TSE 230-5 (Т)
		50	600—800	600—800	10 000—15 000	-70	15—25	1 700	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	55U (ДК), SE 555 (Дж, Эл), E 361 (МС), 950 (СИСС), 10706 A/60 (РП), R 350V, PV (В), SVA баттл (В), 2500 (ВЦНЗ), TSE 230-6 (Т)

Для изделий с высокой статической деформацией	Смеси для резин с высокой статической деформацией, низкой усадкой	60	400—600	400—600	30 000—40 000	-80	20—40	1 800	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	SE 565 (Дж, Эл), 2801-50U (МС), 10706 A/60 (РП), R 360V, PV (В), 2660 (ВЦНЗ), TSE 230-7 (Т)
		70	300—500	300—500	30 000—40 000	-80	20—40	1 800	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	SE 575 (Дж, Эл), 2801-70U (МС), 10706 A/70 (РП), R370V (В), 2700 (ВЦНЗ)
		80	200—400	200—400	30 000—40 000	-80	20—40	1 800	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	SE 456 (Дж, Эл), R380V (В)
		50	200—300	200—300	30 000—40 000	-80	20—40	1 800	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	743U (ДК), SE 3613 (Дж, Эл), 2472 (МС), 52 (СИСС), SVA баттл II (В), KE 650 (ШЕ), NG 342 (ХВ)
		60	150—250	150—250	30 000—40 000	-80	20—40	1 800	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	746U (ДК), SE 3713 (Дж, Эл), K 1036 (ЮК), 2473 (МС), E 342/60 (СИСС), 10764 (РП), S-164 (СИСС), KE 660 (ШЕ)
Для прозрачных изделий	Резиновые смеси, пригодные для применения в пищевой, фармацевтической и мелочной промышленности	70	100—200	100—200	5 000—15 000	-60	5—15	1 800	3,0—3,5	(3—4)·10 ⁻³	747U (ДК), SE (Дж, Эл), K 1037 (ЮК), 2474 (МС), E342/70 (СИСС), 10765 (РП), KE 670 (ШЕ)
		80	50—150	50—150	5 000—15 000	-60	5—15	1 800	3,0—3,5	(3—4)·10 ⁻³	748U (ДК), SE 3715, 3813 (Дж, Эл), K1038 (ЮК), E 342/80 (СИСС), 10766 (РП), 82 (СИСС)
		40	400—600	400—600	15 000—30 000	-60	15—30	2 000	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	2811-50U (МС), R 440V, PV (В)
		50	400—600	400—600	15 000—30 000	-60	15—30	2 000	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	1125V (ДК), 156 (МС), S 2000 (СИСС), R 450V, PV (В), 9711 (С)
		60	300—500	300—500	15 000—30 000	-60	15—30	2 000	3,0—3,5	(2—3)·10 ⁻³	2421 (МС), R 460V, PV (В), R 470V (В)
Для изделий, полученных без лужения	Резиновые смеси, не требующие довулканизации. Рекомендуются для формирования и шпирцевания	50	300—500	300—500	15 000—30 000	-70	5—15	1 800	3,0—3,5	(1—3)·10 ⁻³	745U (ДК), блески 74 (Дж, Эл), 745U (СИСС), SH 645U (То)
		60	100—300	100—300	15 000—30 000	-70	5—15	1 800	3,0—3,5	(1—3)·10 ⁻³	746U (ДК), 2438-50U (МС), 746U (СИСС), SH 846U (То), 747U (ДК), блески 88 (Дж, Эл), 2438-70U (МС), 747U (СИСС), SH 87U (То)
		80									748U (ДК), SH 848 U To

Назначение	Характеристика, область применения	Твердость по Шору	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Сорптивные разрывы, Н/М	Температура хрупкости, °С	Остаточное удлинение, %	Электрическая прочность, МВ/М	Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь	Продукты и фирмы-изготовители
Для кабельных изделий	Резиновые смеси, обрабатываемые литьем под давлением. Применяются для изготовления кабелей, проводов, изоляционных трубок	50	5-8	300-600	15 000-30 000	-65	20-35	1 800-2 500	3,2-3,8	$(2-3) \cdot 10^{-3}$	2459/50 (МС), 10738 (РП), 6578 (СИСС), R550V (В)
		55		400-600							1601 (ДК), R 555V (В), K 8 (СССР), TSE 240-5U (Т), SRX 434U (То)
		60		400-600							1602 (ДК), SE 565 (Дж. Эл), 2256 (МС), R 569V (В), G 860U (ВШНЗ), TSE 240-6U (Т), SH 1603 (То)
		65		300-600							1603 (ДК), SE 9008 (Дж. Эл), K 1347 (ЮК), 2415 (МС), 2228 (СИСС), TSE 281 U (Т)
Для дешевых изделий	Резины с умеренными свойствами и хорошей термостойкостью	50	4-6	300-400	20 000-40 000	-60	10-30	1 700	3,2-3,8	$(2-4) \cdot 10^{-3}$	E 367 (АСА)
		80		100-200							G 0810 (ЮК)
Для адгезивных изделий	Резины с хорошей адгезией к конструкционным материалам	40	6-8	100-400	15 000-20 000	-60	20-35	1 800	2,5-3,0	$(3-5) \cdot 10^{-3}$	SE 5504 (Дж. Эл), R 840V (В)
		50		500-700							2403 (МС), E 32/50 (АСА)
		60		500-700							2425 (МС), E 32/60 (АСА), R860V (В)
		70		500-700							E 32/70 (АСА), R 370V (В)

Устойчивость к воздействию тепла и масел	Резиновые смеси, главным образом на основе фторсодержащих каучуков	50	4-6	100-300	10 000-20 000	-60	40-50	1 800	3,0-3,5	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	RP61B (РП), LS 53 ДК, СИСС, R 255V (В)
		60		100-300							LS 63 ДК, СИСС, RP 71B (РП)
		70		200-300							RP 81B (РП), R 270V (В)
		75		200-300							R 275V (В)
Для изделий с высокой плотностью	Смеси с пористыми агентами, вулканизующиеся при высокой температуре	80	9-10	150-200	20 000	-80	40-50	2 000	3,0	$3 \cdot 10^{-3}$	R 280V (В)
		90		50-150							R 290V (В)
Для изделий, подвергающихся ударам и воздействию тепла	Смеси для электроизоляционных трубок, применяемых для укладки под действием тепла	60	9-10	400-500	20-30	-80	40-50	2 000	3,0	$3 \cdot 10^{-3}$	59 (ДК), SE 546 (Дж. Эл), 24614 (МС), DP 137 (АСА), 250 (СИСС), 69 (ДК), SE 547 (Дж. Эл)
		60		400-500							1410 (ДК)
Для нанесения в виде паст и дисперсий	Пастообразные смеси, хорошо растекающиеся в расплавах, для нанесения на поверхности	60	9-10	400-500	20-30	-80	40-50	2 000	3,0	$3 \cdot 10^{-3}$	133U (ДК), 132 (МС), KE 133 (ПЕС), E 391 (АСА), DP 2425 (МС), 123 (ДК), C 940, 950 (ВШНЗ), R 935, 940, 950, VE (В), R 930/650, 660V (В)
		60		400-500							133U (ДК), 132 (МС), KE 133 (ПЕС), E 391 (АСА), DP 2425 (МС), 123 (ДК), C 940, 950 (ВШНЗ), R 935, 940, 950, VE (В), R 930/650, 660V (В)

Свойства зависят от плотности силоксановой непорезины

Свойства изменяются в зависимости от технологии применения и свойств резиновых смесей

Назначение	Характеристика, область применения	Вязкость, Па·с	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Шору	Температура хрупкости, °С	Электрическая прочность, МВ/М	Диэлектрическая проницаемость	Тангенс угла диэлектрических потерь	Продукты и фирмы-изготовители
------------	------------------------------------	----------------	----------------------------	----------------------------	-------------------	---------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------

Каучуки ВШ

Общего назначения	Полидиметилсилоксан-ч, ф-долол-основа смесей, вулканизующихся при комнатной температуре	2-15	-	-	-	-	-	-	-	СКТН (СССР), (ВШНЗ) N 1000
-------------------	---	------	---	---	---	---	---	---	---	----------------------------

Назначение	Характеристика, области применения	Вязкость, Па·с	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Термостойкость по Шору	Температура хранения, °С	Электрическая прочность, МВ/мм	Диэлектрическая прочность	Таплене углеродных потерь	Продукты в фирмы-изготовители
Двухкомпонентные смеси ВНТ										
Заливочные составы	Пасты жидкой консистенции, предназначенные для заливки, литых, мажущихся в электроизоляции, для изготовления эластичных форм	10	2-5	50-200	30-60	-60	1 500-2 000	2,0-3,0	(2-3)·10 ⁻³	RTV 630 (ДК), RTV 10321, 10341, 10348, 10341 (РП), силиколонд 201 (АСА), RTVS 5370 (СИСС), феррусмассе (В), (ВЛНЗ)
		10-20	3-6	150-250	30-60	-60	1 500-2 000	2,5-3,5	(1-5)·10 ⁻³	RTV 583 (ДК), RTV 521 (СИСС), паста К-1 (В), NG 232 (ХВ), RTV 105, 111, 143, 10546 (РП), CCS 9161 (МС), N 1510, 1522 (ВЛНЗ), силиколет 105 (Аса) феррусмассе К (В)
		20-50	3-6	50-200	40-60	-60	1 500-2 000	2,5-3,5	(1-5)·10 ⁻³	RTV 585, 587, 589 (ДК), RTV 130, 10547 (РП), CCS 9160 (МС), RTV, 501, 502, 589, 601, 880, 881, 882, S 5303 (СИСС), силиколет 100, 102 (АСА), RTV 501, 502 (С)
Для конструктивных материалов	Пасты для нанесения на конструктивные материалы	50-250	2-5	50-200	40-60	-60	1 500-2 000	2,0-3,0	(1-5)·10 ⁻³	RTV 150, 1047, 10559 (РП), N 238 (ХВ), К 1880 (НОК), N 1725 (ВЛНЗ), CCS 9159 (МС), силиколет 101, (АСА)
Замазки	Пасты, шпатлевочные материалы	250	3-6	100-250	50-70	-60	1 500-2 000	2,0-3,0	(1-5)·10 ⁻³	RTV 504 (ДК), RTV 188 (РП), силиколет 102, 104 (АСА)
Адгезивы	Покрываются с адгезивными свойствами	50-250	2-5	100-250	50-70	-60	1 500-2 000	2,0-3,0	(1-5)·10 ⁻³	2705 (МС)

Прозрачные резины	Прозрачные заливочные пасты, применяемые в электротехнике	20	3-5	50-200	30-60	-60	1 500-2 000	2,0-3,0	(2-3)·10 ⁻³	RTV 630 (ДК), RTV 10321, 10341, 10532 (РП), силиколонд 201 (АСА)
Пенорезина	Смеси с пористым агентов, вулканизация при комнатной температуре									S 5370 RTV (ДК)
Резины с повышенной плотностью	Высокопрочные резины	10-20	6-8	200-300	40-60	-60	2 000-2 500	2,0-2,5	(1-2)·10 ⁻³	CCS 2446 (МС)

Однокомпонентные смеси ВНТ

Покрываются	Смеси различной консистенции для нанесения кистью, шпательем. Вулканизуются под действием влаги воздуха	100-250	1,5-5,0	200-350	30-70	-60	1 600-2 100	2,5-3,0	(1-5)·10 ⁻³	735 RTV (ДК), 10538 (РП), СаР 1,2,3,4,60, 5,6 (РП)
Шовные материалы	Однокомпонентные смеси для применения в строительстве	250	1,5-5,0	200-350	30-70	-60	1 600-2 100	3,0-4,0	(2-5)·10 ⁻³	731, 732 RTV (ДК), силиколонд В, С, D, Е (МС), силиколет 150, 151 (АСА), СаР 1, 3, 4 (РП)
Для конструктивных материалов	Однокомпонентные композиции с агентами вулканизации для нанесения на конструктивные материалы	100	1,0	150-200	25	-70	1 800	2,5-2,6	3·10 ⁻³	733RTV (ДК)

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание

Масла и топлива

Автомобильное масло Бензин	ViSi	14	150	-24	-90	-65	+9
	ViSi	5 мин	24	—	—	—	+25
	PhViSi	5 мин	24	—	—	—	+20
	ViSi	30 мин	24	—	—	—	+60
	PhViSi	30 мин	24	—	—	—	+75
Бензин-бензол 3:1	Si	18 ч	24	-25	—	—	+245
	ViSi	7	24	-20	—	—	+164
	ViSi	7	20	-13	-60	-65	+180
	ViSi	7	20	-11	-80	-70	+174
	ViSi	7	20	-11	-80	-70	+174
Бензин специальный 80/100	ViSi	7	20	-11	-80	-70	+174
Датерм А	ViSi	3	24	-10	—	—	+10
Масло ASTM № 1	ViSi	3	175	-30	—	—	+40
ASTM № 3	ViSi	3	24	0	—	—	0
	PhViSi	7	50	-5	—	—	+5
	Si	3	100	-5	-5	-5	+5
	ViSi	7	50	-5	-10	-5	+5
	PhViSi	7	50	-10	-10	-10	+10
	Si	1	150	-10	-10	+5	+5
	ViSi	7	50	-5	-10	-10	+10
	PhViSi	7	50	-10	-15	-10	+10
	Si	3	150	-10	-10	0	+5
	ViSi	3	150	-10	-5	-5	+10
	PhViSi	3	150	-10	-20	-15	+10
	FViSi	3	150	-5	0	-5	0
	Si	7	150	-10	-10	-10	+10
	ViSi	7	150	-10	-10	-10	+10
	PhViSi	7	150	-10	-20	-10	+10
	ViSi	30	150	-10	-35	-25	+10
	Si	3	175	-10	-10	-10	+5
	ViSi	3	175	-5	-10	-10	+10
	PhViSi	3	175	-15	-20	-10	+10
	ViSi	7	175	-20	-50	-30	+10
ASTM № 3	Si	14	175	-20	-50	-30	+10
	Si	3	24	-5	—	—	+15
	PhViSi	3	24	-10	—	—	+25
	Si	3	100	-10	—	—	+20
	PhViSi	3	100	-15	—	—	+35
	Si	7	110	-30	-75	-60	+60
	FViSi	7	110	-5	-5	-5	+5
	Si	1	150	-20	-50	-20	+50
	ViSi	1	150	-15	-35	-20	+45
	PhViSi	1	150	-25	-40	-20	+50

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Масло ASTM № 3	FViSi	1	150	-5	-10	+10	+5
	Si	3	150	-25	-50	-25	+35
	ViSi	3	150	-20	-45	-25	+35
	PhViSi	3	150	-35	-50	-30	+55
	Si	3	150	-40	—	—	+130
	Si	3	150	-25	—	—	+85
	FViSi	3	150	-5	-25	-10	+5
	ViSi	7	150	-25	-45	0	+40
	FViSi	7	150	-5	-10	+10	+5
	Si	14	150	-5	-25	+5	+5
	Si	21	150	-10	-60	+5	+5
	Si	28	150	-10	-85	-20	+5
	ViSi	4 ч	175	-25	-35	-25	+45
	Si	3	175	-35	-85	-25	+50
	ViSi	3	175	-40	-60	-15	+60
	PhViSi	3	175	-40	-65	+5	+70
	FViSi	3	175	-10	-25	+5	+5
	ViSi	7	175	-50	-80	-30	+70
	FViSi	7	175	-10	-40	5	+5
	Si	3	200	-15	-45	0	+5
LM-100C LT-160KC MIZ-0-5606	Si	14	200	-25	-40	-10	0
	ViSi	14	150	-16	-20	+10	+42
	ViSi	7	70	-22	-64	-35	+81
	ViSi	14	24	—	—	—	+65
	PhViSi	14	24	—	—	—	+95
	Si	1	70	-20	-75	-60	+160
	PhSi	1	70	-30	-65	-55	+120
	FViSi	1	70	-5	-30	-10	+5
	Si	3	70	-10	-30	-15	+5
	ViSi	14	70	—	—	—	+80
моторное	PhViSi	14	70	—	—	—	+110
	FViSi	19	120	-10	-10	-15	+5
	Si	3	150	-10	-35	-10	+10
	Si	3	175	-20	-50	-10	+10
	Si	7	175	-20	-55	+5	+10
	Si	3	200	-35	-85	+15	+15
	Si	7	24	-25	—	—	+85
	ViSi	7	24	-25	—	—	+100
	PhViSi	7	24	-35	—	—	+130
	Si	7	50	-25	—	—	+90
парафиновое Смесь газов (24% метана, 3% этана, 18% углекислого газа, 55% водорода)	ViSi	7	50	-30	—	—	+105
	PhViSi	7	50	-40	—	—	+140
	ViSi	14	100	-17	-39	-20	+29
	FViSi	2 мес	120	—	—	—	Хорошая стойкость

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Топливная смесь (30% толуола, 60% изоктана, 10% циклогексана, 0,001% бутилдисульфида)	FViSi	3	24	-10	-40	-25	+20
		3	100	-10	-40	-35	+20
Топливо ASTM A (изоктан)	ViSi	5 мин	-55	—	—	—	+10
	PhSi	5 мин	-55	—	—	—	+10
	PhViSi	5 мин	-55	—	—	—	+10
	ViSi	10 мин	-55	—	—	—	+20
	PhSi	10 мин	-55	—	—	—	+20
	PhViSi	10 мин	-55	—	—	—	+15
	ViSi	15 мин	-55	—	—	—	+25
	PhViSi	15 мин	-55	—	—	—	+25
		15 мин	-55	—	—	—	+20
	ViSi	30 мин	-55	—	—	—	+30
	PhSi	30 мин	-55	—	—	—	+35
	PhViSi	30 мин	-55	—	—	—	+30
	ViSi	5 мин	24	—	—	—	+25
	PhSi	5 мин	24	—	—	—	+30
	PhViSi	5 мин	24	—	—	—	+25
	ViSi	10 мин	24	—	—	—	+35
	PhSi	10 мин	24	—	—	—	+50
	PhViSi	10 мин	24	—	—	—	+40
	ViSi	15 мин	24	—	—	—	+50
	PhSi	15 мин	24	—	—	—	+65
	PhViSi	15 мин	24	—	—	—	+45
	ViSi	30 мин	24	—	—	—	+90
	PhSi	30 мин	24	—	—	—	+85
	PhViSi	30 мин	24	—	—	—	+75
	FViSi	7	24	-5	-40	-30	+15
ASTM B (70% изоктана, 30% толуола)	FViSi	3	150	-20	-60	-30	+25
		1	-55	-5	-20	-20	+10
		3	24	-5	-55	-35	+20
		7	24	-5	-40	-30	+20
		14	24	-10	0	-30	+15
	ViSi	3	65	—	—	—	+215
	FViSi	3	65	-5	-50	-10	+15
		3	150	-20	-60	-35	+30
		3	230	Разлагается			
Тормозная жидкость S-36	Si	4	175	-35	-60	0	+65
		4	175	-20	-85	-55	+120
синтол № 1 фирмы «Стандарт Ойл»	ViSi	7	100	-17	-32	+5	+15
		1 ч	150	-15	—	—	+25
	ViSi	1 ч	150	-20	—	—	+35
	Si	1 ч	175	-15	—	—	+30
	ViSi	1 ч	150	-20	—	—	+45

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Трансформаторное масло	ViSi	35	24	0	-20	-15	+10
		44	24	-5	-10	-15	+10
		60	24	-5	-10	-15	+10
		7	68	-5	-10	-20	+10
		14	68	-5	-20	-20	+15
		28	68	-5	-15	-15	+10
		38	68	-5	-15	-15	+15
		1	120	-5	-15	-15	+20
		3	120	-5	-15	-15	+20
		7	120	-10	-15	-15	+15
		14	120	-5	-10	-15	+20
Растворители							
Ацетон	Si	7	24	-10	0	0	+25
	ViSi	7	24	-10	—	—	+15
	PhViSi	7	24	-10	—	—	+20
Бензол	FViSi	7	24	-20	-85	-75	+180
	ViSi	7	24	—	—	—	+175
	FViSi	7	24	-5	-50	-45	+25
Бутилацетат		3	68	-10	-50	-40	+20
	ViSi	7	24	-30	—	—	+150
	PhSi	7	24	0	—	—	+150
Бутиловый спирт	PhViSi	7	24	-25	—	—	+125
	Si	7	24	-10	—	—	+20
	ViSi	7	24	-10	—	—	+15
Гептан	PhSi	7	24	-15	—	—	+40
	PhViSi	7	24	-10	—	—	+35
	FViSi	7	24	0	—	—	+10
Диэтилкарбинол	ViSi	7	60	-10	-30	-60	+25
Дихлоризопропиловый спирт	PhSi	5	24	-5	—	—	+5
		7	24	—	—	—	0
Дихлорэтан	FViSi	3	24	-10	—	—	+50
	ViSi	7	24	—	—	—	+45
	FViSi	7	24	-10	-40	-45	+50
Диэтиловый эфир	PhSi	7	24	-10	—	—	+10
	PhViSi	7	24	-10	—	—	+40
	ViSi	15 мин	24	-20	—	—	+45
Изопропиловый спирт		30 мин	24	—	—	—	+60
		1 ч	24	-30	—	—	+80
		2 ч	24	-30	—	—	+135
Ксилол		5	24	-35	—	—	+135
	FViSi	3	24	-10	-45	-35	+20
	ViSi	7	24	-10	-55	-40	+20
Метиловый спирт	Si	7	24	0	0	0	0
	ViSi	2	24	-25	—	—	+135
	PhViSi	2	24	-45	—	—	+165
Нитроцеллюлозный растворитель	FViSi	2	24	-25	—	—	+65

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Перхлорэтилен	FViSi	3	24	-10	—	—	+10
	PhSi	14	24	-10	—	—	+45
	FViSi	1	107	-15	—	—	+20
Толуол жидкость	Si	7	24	Не меняется			
	ViSi	7	24	—	—	—	+205
	PhViSi	7	24	-20	—	—	+150
пар	FViSi	7	24	-10	-50	-35	+20
	PhSi	14	24	-10	—	—	+50
	ViSi	16 ч	24	-5	—	—	+230
Хлорбензол	FViSi	16 ч	24	—	—	—	+15
	FViSi	7	24	—	-45	-40	+25
	FViSi	7	24	-10	-45	-50	+25
Хлорбромметан	Si	2	67	-20	—	—	+70
	ViSi	2	67	-20	—	—	+95
	PhViSi	2	67	-25	—	—	+235
	ViSi	7	24	-20	—	—	+165
	PhViSi	7	24	-10	—	—	+165
	FViSi	7	24	-5	-45	-30	+20
Хлористый метилен	Si	5	50	-10	—	—	+20
	ViSi	7	24	Деструктируется			
	PhViSi	7	24	-15	—	—	+150
Хлористый пропилен	FViSi	7	24	-15	—	—	+150
	FViSi	5	50	-10	—	—	+55
	FViSi	5	24	-10	0	0	+30
Хлороформ	FViSi	7	24	-5	-45	-45	+20
	FViSi	2	24	—	—	—	+15
	ViSi	7	24	—	—	—	+250
Этиловый спирт	Si	7	24	-5	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	PhViSi	7	24	-10	—	—	+20
	FViSi	7	24	0	-30	-15	+5

Силиконовые жидкости, пасты и вазелины

Лукосан М 14	ViSi	1	150	-15	—	—	+25
	PhSi	1	150	-5	—	—	+15
	ViSi	3	150	—	—	—	+25
	PhSi	3	150	-10	—	—	+25
	ViSi	7	150	—	—	—	+30
	PhSi	7	150	-10	—	—	+30
		1	198	-10	—	—	+20
		3	198	-20	—	—	+30
Силиконовая паста Дау Корнинг 4		7	198	-30	—	—	+40
	PhSi	1	24	-5	—	—	+5
		3	24	-5	—	—	+10
	Si	7	24	-5	—	—	+20
		1	150	-20	—	—	+25

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Силиконовая паста Дау Корнинг 5	Si	1	150	-20	—	—	+20
	ViSi	1	150	-15	—	—	+15
	PhSi	1	150	0	—	—	+10
Дау Корнинг 11		3	150	0	—	—	+10
		1	198	0	—	—	+10
		1	250	-25	—	—	0
Силиконовое масло различной вязкости (при 25 °C) 0,65 МПа·с	FViSi	3	24	-5	-45	-30	+5
		1	100	-5	—	—	+15
		3	150	-10	-60	-30	+25
3 МПа·с	FViSi	3	24	0	-15	-10	0
		3	150	-10	-30	-10	+10
	Si	3	150	-15	-30	-30	+70
10 МПа·с	ViSi	3	150	-15	-45	-55	+95
	PhViSi	3	150	-30	-55	-45	+70
	FViSi	3	150	-5	5	-5	0
	Si	7	150	-20	—	—	+60
	ViSi	7	150	-20	—	—	+95
	PhViSi	7	150	-35	—	—	+85
100 МПа·с	FViSi	7	150	0	-5	-15	+5
	PhSi	1	24	-5	—	—	+15
	Si	3	24	-10	—	—	+25
	PhSi	3	24	-10	—	—	+30
	Si	7	24	-20	-10	-15	+30
	ViSi	7	24	-15	-35	-35	+35
	PhSi	7	24	-20	—	—	+40
	PhViSi	7	24	-5	-30	0	0
	ViSi	7	24	-15	-20	-20	+30
		1	150	-15	-25	-30	+30
	PhSi	1	150	-10	—	—	+35
	Si	3	150	-15	—	—	+30
	PhSi	3	150	-10	—	—	+45
	FViSi	3	150	-5	-15	-10	0
	Si	7	150	-20	0	0	+25
	ViSi	7	150	-20	-40	-35	+40
	PhSi	7	150	-15	—	—	+50
	PhViSi	7	150	-25	-20	-15	+30
350 МПа·с	FViSi	7	150	0	+20	-5	0
	ViSi	1	150	—	—	—	+25
		3	150	—	—	—	+25
		7	150	—	—	—	+30
	PhSi	7	24	-10	—	—	+10
1000 МПа·с	FViSi	7	24	-5	5	0	0
	PhViSi	1	150	-10	—	—	+10
	Si	7	50	-10	+25	+40	+15
	ViSi	7	15	-15	-25	-25	+20

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Силиконовое масло различной вязкости (при 25 °C)	PhSi	7	150	-10	—	—	+20
	PhViSi	7	150	-10	-20	-10	+15
10000 МПа·с	FViSi	7	150	0	+5	-10	0
	PhViSi	7	24	—	—	—	+5
12500 МПа·с	FViSi	7	24	—	—	—	0
	Si	7	24	-5	-30	-15	+5
	ViSi	7	24	-10	-15	-15	+10
	PhViSi	7	24	-10	-25	-10	+10
	FViSi	7	24	0	0	0	0
	Si	7	150	-5	-5	-15	+10
	ViSi	7	150	-10	-20	-25	+15
	FViSi	7	150	0	5	-10	0
60000 МПа·с	ViSi	1	24	-5	-10	0	+5
	PhSi	1	24	-5	-10	-10	+5
	FViSi	1	24	0	-10	0	0
	PhSi	3	24	-5	-15	-5	+5
	FViSi	3	24	0	-10	-15	0
	ViSi	7	24	-5	-10	0	+10
	PhSi	7	24	-10	-5	-5	+10
	FViSi	7	24	0	-5	0	0
	ViSi	1	150	-5	-15	-10	+15
	PhSi	1	150	-10	-5	0	+10
	FViSi	1	150	-5	-15	-5	0
	ViSi	3	150	-10	-15	-10	+15
	PhSi	3	150	-10	-15	-10	+10
	FViSi	3	150	-5	-25	0	0
	ViSi	7	150	-10	-30	-20	+15
	PhSi	7	150	-10	0	-25	+15
DC 210	FViSi	7	150	-5	-25	-15	0
	FViSi	2 мес	120	Без изменений			
другая сторона резины подвергалась действию горячего воздуха	FViSi	2 мес	120	Без изменений			
	FViSi	2 мес	120	Без изменений			
другая сторона резины подвергалась действию бутана	FViSi	2	150	0	—	—	+10
	Si	3	24	-15	—	—	+40
DC 220	ViSi	3	24	-15	—	—	+35
DC 510	PhViSi	3	24	-20	—	—	+35
	ViSi	1	150	-20	—	—	+35

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Силиконовое масло различной вязкости (при 25 °C)	Si	3	150	-20	—	—	+40
	ViSi	3	150	-25	—	—	+45
DC 510	PhViSi	3	150	-30	—	—	+50
	FViSi	3	150	0	-10	-15	0
DC 550	Si	3	24	-5	—	—	+5
	ViSi	3	24	-5	—	—	+10
	PhViSi	3	24	-10	—	—	+10
	Si	3	150	-10	—	—	+10
	ViSi	3	150	-10	—	—	+10
	PhViSi	3	150	-10	—	—	+10
	FViSi	3	150	0	-5	-15	0
	ViSi	7	150	—	—	—	+10
DC 702	ViSi	1	150	-25	—	—	+60
	ViSi	1	150	-25	—	—	+50
DC 703	Si	3	24	-5	—	—	0
	ViSi	3	24	-5	—	—	+5
DC 710 R	PhViSi	3	24	-5	—	—	+5
	Si	3	150	-10	—	—	+5
	ViSi	3	150	-5	—	—	+5
	PhViSi	3	150	-10	—	—	+10
DC 710	FViSi	14	200	-20	-70	+10	0
	FViSi	3	150	0	0	-15	0
	ViSi	7	150	-5	—	—	+5
	ViSi	7	175	-10	—	—	+5
DC S-1265	Si	7	200	-10	—	—	+10
	PhViSi	7	150	0	+10	-5	0
	PhViSi	7	150	-20	-55	-45	+80
	FViSi	7	150	-5	+15	-10	+5
Силиконовый вазелин	ViSi	7	150	—	—	—	+15
	PhSi	3	90	-15	—	—	+60
Дау Корнинг 44	ViSi	3	175	Разлагается			
Дау Корнинг 55	ViSi	3	175	Разлагается			

Другие химические реагенты

Аммиак	Si	7	24	0	—	—	0
	ViSi	7	24	-10	—	—	0
	PhViSi	7	24	-5	—	—	+5
Анилин	FViSi	7	24	0	—	—	+5
	ViSi	20 ч	24	—	—	—	0
Ацетонитрил	FViSi	20 ч	24	—	—	—	+5
	Si	7	24	+25	—	—	+15
Бром жидкий	Si	7	24	0	—	—	+5
Двуокись серы	Si	7	24	0	—	—	+5

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Двуокись серы безводная	Si	7	24	0	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	0
	PhViSi	7	24	0	—	—	0
Дибутылфталат	ViSi	14	100	-11	-43	-15	+8
Диметилформамид	ViSi	1	24	0	—	—	0
	Si	7	24	0	—	—	0
	PhSi	7	24	0	—	—	0
Ди-2-этилгексилсебацнат	Si	7	100	-15	—	—	+20
	ViSi	7	100	-10	—	—	+20
	FViSi	48	150	-10	-25	-25	+10
		4	230	Разлагается			+10
Каменноугольная смола	PhSi	7	100	0	—	—	+10
Капролактан	ViSi	3	24	0	-20	-10	0
				-5	-20	0	0
Кремнекислый кальций 10%-ный	ViSi	1	150	0	0	0	+5
Окись бутилена	Si	1	24	—	—	—	+20
	PhSi	1	24	—	—	—	+40
Окись пропилена	Si	7	24	-20	—	—	+150
Окись этилена	Si	3	24	—	—	—	+25
	ViSi	7	24	-15	-75	-60	+100
		7	70	-30	-70	-65	+95
	Si	14	70	—	—	—	+45
	PhViSi	32	110	0	-25	-30	0
Пенополистирол	ViSi	7	24	0	5	10	0
Пентахлорфенол (10%-ный раствор в этиловом спирте)	PhSi	7	24	—	—	—	+5
Перекись водорода 3%-ная	PhSi	7	24	Инертна			
30%-ная	PhSi	7	24	»			
	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	PhViSi	7	24	-5	—	—	+5
	Si	7	20	-5	—	—	+5
	ViSi	7	120	-10	—	—	+5
Поливинилхлорид (10%-ный раствор в этиловом спирте)	ViSi	7	24	-5	—	—	+10
	FViSi	7	24	-5	—	—	+10
	PhViSi	7	24	—	—	—	+5
Сера расплавленная	PhSi	7	120	Без изменений			
	ViSi	4	197	-22	Мягкий		0
шестифтористая	ViSi	1	150	0	—	—	0
	ViSi	1	150	0	—	—	0
	ViSi	2	197	0	—	—	0
	ViSi	2	197	5	—	—	0
	ViSi	3	197	0	—	—	0
	ViSi	3	197	5	—	—	0

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	температура, °C	твердость	прочность при разрыве	относительное удлинение	объемное набухание
Синие чернила для авторучек	ViSi	4	68	0	—	—	0
	PhViSi	4	68	0	—	—	0
Стирол	PhViSi	1 ч	24	-10	—	—	+55
		1 ч	100	-20	—	—	+115
Сульфид молибдена	ViSi	3	24	0	—	—	0
	PhViSi	3	24	0	—	—	0
	FViSi	3	24	0	—	—	0
	ViSi	3	150	0	—	—	0
	PhViSi	3	150	0	—	—	0
	FViSi	3	150	+5	—	—	0
Трикрезилфосфат	Si	3	24	0	0	-5	0
	ViSi	3	24	0	-5	-5	0
	PhViSi	3	24	0	-5	-5	0
	Si	3	175	0	-40	-40	+5
	ViSi	3	175	-5	-25	-10	+5
	PhViSi	3	175	0	-45	-50	+5
	ViSi	3	200	Разлагается			
Трифторхлорэтилен	Si	7	55	-20	—	—	+100
Трихлорэтилен	FViSi	1	24	-10	—	—	+25
		5	50	-10	—	—	+20
	Si	7	24	-15	—	—	+35
Фенол 70%-ный	Si	7	100	-30	—	—	+5
80%-ный	Si	7	24	-10	—	—	+10
Фреон 11	ViSi	3	24	—	—	—	+175
	PhViSi	3	24	—	—	—	+260
	FViSi	3	24	—	—	—	+30
Фреон 12	ViSi	3	24	—	—	—	+150
	PhViSi	3	24	—	—	—	+195
	FViSi	3	24	—	—	—	+45
Фреон 21	Si	7	-56	-5	—	—	+225
		7	24	-15	—	—	+165
Фреон 22	Si	7	-56	-10	—	—	+110
	FViSi	2	24	Разлагается			
	Si	7	24	-5	—	—	+75
	ViSi	7	24	-5	—	—	+75
Фреон 113	Si	7	-56	-5	—	—	+200
		7	24	-5	—	—	+150
Фреон 114	ViSi	3	24	—	—	—	+130
	PhViSi	3	24	—	—	—	+135
	FViSi	3	24	—	—	—	+25
Фталевый ангидрид	Si	7	150	+5	—	—	0
1-Хлордодекан	FViSi	7	24	-5	-20	-20	+10
		7	24	—	—	—	+200
Этаноламин	ViSi	70 ч	24	0	-20	+5	0
		70 ч	38	-5	-25	+5	+5
	ViSi	70 ч	120	-25	-85	-5	+5
	ViSi	70 ч	120	Разлагается			

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	тем- пера- тура, °C	твер- дость	проч- ность при раз- рыве	отно- ситель- ное удли- нение	объем- ное набу- хание
Этиленгликоль 50%-ный	ViSi	7	24	0	-10	-10	0
	ViSi	7	82	0	0	10	0
	ViSi	7	82	0	-5	5	0
	PhViSi	7	120	-5	—	—	+5
60%-ный	Si	7	135	-25	—	—	+20
Кислоты							
Азотная кислота 10%-ная	Si	7	24	0	—	—	+10
	ViSi	7	24	0	—	—	0
	PhViSi	7	24	0	—	—	0
	FViSi	7	24	0	-10	-5	0
50%-ная	FViSi	3	24	+5	-15	-10	+5
70%-ная	ViSi	3	65	-10	-80	-30	+5
	ViSi	7	24	+5	—	—	-10
	PhViSi	7	24	Становится хрупким			
	FViSi	7	24	0	-40	-30	+5
Серная кислота 20%-ная	Si	1	82	0	-10	-5	-5
	ViSi	7	82	0	-25	-15	-10
	PhViSi	2 ч	90	0	-20	-5	0
	ViSi	3	24	0	-5	-5	0
30%-ная	ViSi	3	65	5	-35	-15	0
50%-ная	Si	7	24	Разлагается			
	ViSi	7	24	»			
	ViSi	7	24	»			
	PhViSi	7	24	»			
95%-ная	Si	7	24	0	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	0
	PhViSi	7	24	0	—	—	0
	FViSi	7	24	-5	-25	-15	0
Соляная кислота 10%-ная	Si	7	24	0	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	0
	PhViSi	7	24	0	—	—	0
	FViSi	7	24	-5	-25	-15	0
18%-ная	ViSi	3	24	0	-20	-10	0
	ViSi	3	65	0	-35	-10	+10
	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	PhViSi	7	24	Становится хрупким			
36%-ная	ViSi	7	24	-5	-45	-30	+10
	ViSi	7	24	-30	—	—	+100
	ViSi	1	100	-15	—	—	+10
	PhViSi	1	100	Инертен			
5%-ный раствор в перхлорэтилене	Si	7	100	»			
	PhSi	7	100	»			
	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	Si	7	24	-5	—	—	0
Стеариновая кислота	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	ViSi	7	24	-5	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	PhViSi	7	24	-5	—	—	+5
Уксусная кислота 30%-ная	FViSi	2	24	—	—	—	+20
	ViSi	7	24	-5	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	PhViSi	7	24	-5	—	—	+5
ледяная	FViSi	2	24	—	—	—	+20
	ViSi	7	24	-5	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	+5
	PhViSi	7	24	-5	—	—	+5

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %				
		время, сут	тем- пера- тура, °C	твер- дость	проч- ность при раз- рыве	отно- ситель- ное удли- нение	объем- ное набу- хание	
Фосфорная кислота 10%-ная	Si	7	24	Инертен				
	PhSi	7	24					
	Si	7	100					
	PhSi	7	100					
	100%-ная	Si	7	24	»			
		PhSi	7	24				
		Si	7	100				
		PhSi	7	100				
Фтористоводородная кислота 48%-ная	Si	7	100	Растворяется				
	PhSi	7	100					
	PhSi	9	27	Разлагается				
	PhSi	9	27					
Основания								
Гидроокись аммония, концентрированный раствор	Si	7	24	-5	—	—	0	
	ViSi	7	24	0	—	—	0	
	PhSi	7	24	Инертен				
	PhViSi	7	24					
	ViSi	7	24					
Гидроокись калия 10%-ная	ViSi	7	24	0	—	—	+5	
	ViSi	7	24	-5	-45	-5	+5	
	ViSi	1	150	5	-20	-15	-5	
	Si	7	82	0	—	—	+5	
	25%-ная насыщенный раст- вор	PhSi	7	82	-5	—	—	0
ViSi		1	150	-20	-40	-10	-10	
ViSi		1	150	+5	-15	-10	+5	
Гидроокись кальция 10%-ная	ViSi	1	150	+5	-15	-10	+5	
Гидроокись лития 2%-ная	ViSi	1	150	0	-25	-10	+5	
	ViSi	1	150	-10	-70	0	-35	
	ViSi	1	150	Разлагается				
	ViSi	1	150	»				
Гидроокись натрия 10%-ная	Si	7	24	-5	—	—	0	
	ViSi	7	82	-5	—	—	0	
	PhSi	7	82	-5	—	—	+5	
	PhViSi	7	82	-5	—	—	0	
	FViSi	7	82	-5	-45	-10	0	
	Si	7	82	-5	—	—	0	
	25%-ная	PhSi	7	82	-5	—	—	-10
		ViSi	7	24	-5	—	—	0
		PhSi	7	24	—	—	—	+10
	50%-ная	FViSi	7	24	-5	-10	-5	0
		PhSi	7	100	—	—	—	+15
		PhSi	7	100	—	—	—	+15

Продолжение

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	тем- пера- тура, °C	твер- дость	проч- ность при раз- рыве	отно- ситель- ное удли- нение	объем- ное набу- хание

Соли

Карбонат натрия 2%-ный	Si	7	24	0	—	—	0
	ViSi	7	24	-5	—	—	0
	PhViSi	7	24	5	—	—	0
Сульфат меди 50%-ный	PhSi	5	100	Инертен			
	Si	7	100				
Хлорид железа (II) 60%-ный	PhSi	7	100	Устойчив			
	Si	7	24	0	—	—	
Хлорид натрия 10%-ный	ViSi	7	24	0	—	—	0
	PhViSi	7	24	+5	—	—	0

Вода и водяной пар

Вода

Si	7	24	0	-5	-5	+5
ViSi	7	24	0	—	—	0
PhSi	7	24	-5	—	—	+5
PhViSi	7	24	0	-5	-10	0
Si	7	68	-5	-5	+5	+5
ViSi	7	68	0	-5	+10	0
PhSi	7	68	-10	—	—	+20
PhViSi	7	68	-5	-10	-5	0
ViSi	3	100	-5	-5	-15	0
PhSi	3	100	-10	—	—	+25
PhViSi	3	100	-5	-5	-5	0
FViSi	3	100	0	—	—	0
Si	7	100	-5	-20	20	0
ViSi	7	100	0	—	—	+5
PhSi	7	100	-10	-45	-50	+35
ViSi	14	100	0	—	—	+5
Si	1	120	-5	—	—	+5
	3	120	-5	—	—	+5
FViSi	70 ч	150	-5	—	—	0
Si	1	150	-15	—	—	+15
	3	150	Разломался на куски			

Продолжение

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств, %			
		время, сут	давление, МПа	твер- дость	проч- ность при раз- рыве	отно- ситель- ное удли- нение	объем- ное набу- хание

Водяной пар

Si	7	0,035	-5	-25	+5	0
ViSi	7	0,035	-5	-15	+5	+5
PhViSi	7	0,035	-5	-10	+10	0
Si	14	0,035	-5	-35	-10	+5
ViSi	14	0,035	-5	-30	-15	+5
PhViSi	14	0,035	-5	-5	+10	0
Si	7	0,070	-5	-30	-10	+5
ViSi	7	0,070	-5	-30	-10	+5
PhViSi	7	0,070	-5	-10	-10	0
Si	14	0,070	-5	-35	-15	+5
ViSi	14	0,070	-5	-40	-20	+5
PhViSi	14	0,070	-5	-10	-10	0
Si	7	0,141	-5	-35	-15	+5
ViSi	7	0,141	-5	-35	-20	+5
PhViSi	7	0,141	-5	-15	-15	0
Si	14	0,141	-5	-45	-20	+5
ViSi	14	0,141	-5	-45	-40	+5
PhViSi	14	0,141	-5	-20	-15	0
ViSi	1	0,352	-5	-25	-10	+5
	3	0,352	-5	-30	-5	+5
	5	0,352	-5	-40	-25	+5
	7	0,352	-5	-65	-30	+5
	1	0,457	-10	-30	-30	+5
	3	0,457	-5	-50	-25	+5
	7	0,457	-10	-65	-50	+5
	1	0,562	-10	-40	-10	+5
	3	0,562	-10	-60	-40	+10
	7	0,562	-10	-75	-45	+5
Si	16 ч	0,703	-10	-30	25	0
	1	0,703	-10	-40	-10	+5
ViSi	1	0,703	-5	-40	-15	0
	1	0,703	-5	-25	+5	0
	1	0,703	-5	-20	+15	0
	3	0,703	-10	-60	-20	+10
	3	0,703	-10	-75	-55	+5
	3	0,703	-10	-35	-5	0
	7	0,703	-20	-30	-25	+5
	7	0,703	-10	-85	-85	+5
	7	0,703	-20	-75	-75	0

Среда	Тип каучука	Условия испытания		Изменение свойств. %				
		время, сут	тем- пера- тура, °C	твер- дость	проч- ность при раз- рыве	отно- ситель- ное удли- нение	объем- ное набу- хание	
Пищевые продукты								
Апельсиновое (экстракт)	масло	ViSi	1	24	0	—	—	+100
		PhViSi	1	24	0	—5	10	0
		FViSi	1	24	0	—15	+5	+5
		ViSi	28	24	0	—5	—5	0
		PhViSi	1	24	0	+15	+25	0
		FViSi	1	24	—5	—15	+5	0
		ViSi	60	24	0	—5	—10	0
		PhViSi	60	24	0	0	+5	0
Кофе в зернах		FViSi	60	24	—5	—35	—15	+5
		ViSi	7	82	—5	—15	0	0
		ViSi	14	82	—5	—5	0	+5
Пиво (10°)		ViSi	22 ч	68	0	—	—	0
		FViSi	22 ч	68	—5	—	—	0
Разрыхляющий порошок для теста		ViSi	7	150	—5	—15	—15	0
		Высоко- прочный	1	120	0	—35	—40	+5
Свиное сало		ViSi	3	200	—5	—80	—75	+5
		ViSi	7	200	0	—	—	—
Сироп кока-кола		ViSi	7	200	0	—30	—35	0
		ViSi	1 ч	260	—10	—25	+25	+5
		ViSi	1	24	0	0	0	0
		PhViSi	1	24	0	+10	+15	0
		FViSi	1	24	+5	0	+5	0
		ViSi	28	24	0	—10	—10	0
		PhViSi	28	24	0	+20	+20	0
		FViSi	28	24	0	0	+10	0
		ViSi	60	24	0	—10	—10	0
		PhViSi	60	24	0	—5	—5	0
Столовое масло		FViSi	60	24	+5	—5	—5	0
		Высоко- прочный	1	200	—5	—30	—25	+5
		ViSi	3	200	0	—40	—45	+5
		ViSi	7	200	—5	—80	—75	+5
Столовый уксус		Высоко- прочный	1	24	0	—5	0	0
		ViSi	7	24	0	—5	0	0
Топленое масло		ViSi	22 ч	68	—5	—	—	0
		FViSi	22 ч	68	—5	—	—	0
		ViSi	1	24	0	0	—5	0
Шотландское виски		PhViSi	1	24	0	0	+5	0
		FViSi	1	24	0	—15	+5	+5
		ViSi	28	24	0	—5	+10	0
		PhViSi	28	24	0	+5	+20	0
		FViSi	28	24	—5	—15	+15	0
		ViSi	60	24	0	—10	+5	0
		PhViSi	60	24	0	—10	—4	+5
		FViSi	60	24	—5	—35	—15	+5
		ViSi	60	24	—5	—35	—15	+5
		ViSi	60	24	—5	—35	—15	+5

Предисловие к русскому изданию	5
Введение	7
1. Основные сведения о химии и свойствах силиконов	10
Литература	20
2. Силиконовый каучук	22
2.1. Связь между структурой и свойствами	22
2.2. Получение силиконовых каучуков	28
2.3. Мономеры	29
2.4. Полимеризация	31
2.5. Основные типы силиконовых каучуков	35
Литература	36
3. Вулканизация силиконового каучука	39
3.1. Вулканизация резиновых смесей при повышенных температурах (ВВТ)	40
3.1.1. Перекисные вулканизующие агенты	40
3.1.2. Довулканизация	43
3.1.3. Вулканизационные характеристики органических перекисей	44
3.1.4. Концентрация вулканизующих агентов	45
3.1.5. Условия вулканизации	45
3.2. Вулканизация однокомпонентных резиновых смесей при комнатной температуре (ВНТ)	48
3.3. Вулканизация двухкомпонентных резиновых смесей при комнатной температуре (ВНТ)	50
Литература	53
4. Обработка силиконовых резиновых смесей	54
4.1. Обработка силиконовых резиновых смесей горячей вулканизацией (ВВТ)	54
4.1.1. Приготовление резиновых смесей	54
4.1.2. Прессование	65
4.1.3. Формование литьем под давлением	73
4.1.4. Экструзия	77
4.1.5. Вальцевание	84
4.1.6. Специальные способы обработки	87
4.1.7. Довулканизация изделий	107
4.1.8. Маркировка изделий	111
4.2. Переработка смесей на основе силиконовых каучуков, вулканизирующихся при комнатной температуре	112
4.2.1. Переработка однокомпонентных смесей	112
4.2.2. Переработка двухкомпонентных смесей	121
Литература	128
5. Свойства силиконовых резин	129
5.1. Тепловые свойства	129
5.1.1. Теплостойкость	129
5.1.2. Морозостойкость	131
5.1.3. Тепловое расширение	132
5.1.4. Теплоемкость	132
5.1.5. Теплопроводность	132
5.2. Физико-механические свойства	133
5.2.1. Плотность	133
5.2.2. Цвет	133
5.2.3. Остаточная деформация	133
5.2.4. Динамические свойства	135
5.2.5. Эластичность по отскоку	135
5.2.6. Твердость	135

5.2.7. Равновесный модуль	136
5.2.8. Прочность при разрыве	136
5.2.9. Относительное удлинение	136
5.2.10. Сопротивление раздиру	136
5.3. Электрические свойства	137
5.3.1. Электрическая прочность	137
5.3.2. Диэлектрические свойства	138
5.3.3. Сопротивление изоляции	139
5.3.4. Электропроводность	139
5.3.5. Короностойкость	139
5.4. Эксплуатационные свойства	140
5.4.1. Стойкость к действию агрессивных сред	140
5.4.2. Токсичность	142
5.4.3. Атмосферостойкость	143
5.4.4. Озоностойкость	143
5.4.5. Стойкость к действию воды и пара	144
5.4.6. Радиационная стойкость	144
5.4.7. Газо- и паропроницаемость	145
5.4.8. Антиадгезионные свойства	146
5.4.9. Горючесть	146
Литература	147
6. Практическое использование силиконовых резин с различными свойствами	148
6.1. Электрические свойства	148
6.2. Нетоксичность	155
6.3. Стойкость к действию экстремальных температур	160
6.4. Стойкость к действию химических реагентов	161
6.5. Антиадгезионные свойства	162
6.6. Атмосферо- и озоностойкость	163
6.7. Газопроницаемость	163
Литература	164
Приложение 1. Ассортимент силиконовых продуктов, выпускаемых в СССР	165
Приложение 2. Свойства силиконовых каучуков и резиновых смесей, выпускаемых иностранными фирмами	168
Приложение 3. Стойкость силиконовых резин к действию различных реагентов	170

М. Шетц

СИЛИКОНОВЫЙ КАУЧУК

Редактор Л. Б. Мясникова
Техн. редактор Ф. Т. Черкасская
Корректор Б. Н. Тамаркина

Сдано в наб. 24/X 1974 г. Подп. в печ. 27/II 1975 г. Формат бу-
маги 60×90^{1/8}. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 12,0. Уч.-изд. л. 14,13.
Тираж 2900 экз. Зак. 413. Изд. № 563. Цена 71 коп.

Издательство „Химия“. Ленинградское отделение
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29